# Beiträge zur Kenntnis des vierwertigen Sauerstoffs.

---

## Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität zu
Göttingen : : : Vorgelegt von

**Karl Wunder**
aus Stolp (Pommern).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

---

Göttingen 1915.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1915.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen Eltern

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. W. Borsche im Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen im Juni 1913 begonnen und im März 1915 ebenda abgeschlossen.

Herrn Prof. Borsche möchte ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die immer bereite Hilfe bei der Ausführung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Auch fühle ich mich Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach gegenüber für sein freundliches Interesse zu besonderem Danke verpflichtet.

# Inhaltsverzeichnis.

## A. Theoretischer Teil.

## B. Experimenteller Teil.

### I. Kapitel: Darstellung tricyclischer Benzopyryliumverbindungen.


Seite

1. Pyryliumchloride aus β-Methyl-R-hexanon und Salicylaldehyden . . . . . 26
   a) 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . 26
   b) 3.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . 26
   c) 3-Methyl-7-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . . . 27
2. Pyryliumchloride aus 1.3-Diketonen und mehrwertigen Phenolen . . . . . 29
   a) Pyryliumchlorid aus Acetylaceton und Resorcin . 29
   b) Pyryliumchlorid aus Acetyl-R-hexanon und Resorcin . . . . . 29
   c) Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Resorcin . . . . . 29
   d) Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Resorcinmonomethyläther (Ferrichloriddoppelsalz) . . . . . 30
   e) Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Pyrogallol . . . . . 31
   f) Pyryliumchlorid auh 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Phloroglucin . . . . . 32

## II. Kapitel: Kondensation von einigen Pyryliumchloriden mit aromatischen Aldehyden.

Seite

1. Pyryliumchlorid aus 5-Methylsalicylal-m-methyl-R-hexanon kondensiert . . . . . 33
   a) mit 5-Methylsalicylaldehyd zu 3,13-Dimethyl-4,p-methylsalicylal-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . . . 33
   b) mit p-Oxybenzaldehyd zu 3,13-Dimethyl-4,p-oxybenzal-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . 34
   c) mit Piperonal zu 3.13-Dimethyl-4-piperonal-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . . . 35
2. Pyryliumchlorid aus 5-Chlorsalicylal-m-methyl-R-hexanon kondensiert . . . . . 36
   a) mit Benzaldehyd zu 3-Methyl-4-benzal-13-chlor-1.2 3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid (Ferrichloriddoppelsalz) . . . . . 36
   b) mit Anisaldehyd zu 3-Methyl-4-anisal-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid (Ferrichloriddoppelsalz) . . . . . 37
   c) mit Piperonal zu 3-Methyl-4-piperonal-13-chlor-1 2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid (Ferrichloriddoppelsalz) . . . . . 38
   d) mit 5-Chlorsalicylaldehyd zu 3-Methyl-4,5-chlorsalicylal-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . 38
3. Pyryliumchlorid aus Acetyl-R-hexanon und Resorcin kondensiert mit . . . . . 40
   a) p-Oxybenzaldehyd zu 4,p-Oxybenzal-10-methyl-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . . 40
   b) Piperonal zu 4-Piperonal-10-methyl-12-oxy-1.2,3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . . . 40
4. Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Resorcin kondensiert mit . . . . . 41
   a) Salicylaldehyd zu 3.10-Dimethyl-4-salicylal-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . . . 41
   b) Piperonal zu 3.10-Dimethyl-4-piperonal-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . . . 42

Seite

c) Resorcylaldehyd zu 3.13-Dimethyl-4-resorcylal-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . . 43
d) Versuch einer Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd . . . . . 43
5. Pyryliumchlorid aus Acetylaceton und Resorcin kondensiert mit . . . . . 44
a) Piperonal zu 2-Methylendioxystyryl-4-methyl-9-oxybenzopyryliumchorid . . . . . 44
b) Resorcylaldehyd zu 2(2,4-Dioxystyryl)-4-methyl-9-oxybenzopyryliumchlorid . . . . . 46

**III. Kapitel: Einwirkung von salpetriger Säure auf einige Pyryliumchloride mit reaktionsfähigem Methylen.**

1. 3-Methyl-4-oximido-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid und Derivate . . . . . 46
2. 3.13-Dimethyl-4-oximido-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid und Derivate . . . . . 50
3. Versuch zur Darstellung von 3.10-Dimethyl-4-oximido-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid . . . . . 53

**IV. Kapitel: Kondensationsversuche mit 3.5-Dichlorsalicylaldehyd.**

Kondensationen mit
1. Aceton . . . . . 54
2. Acetophenon . . . . . 55
3. R-Pentanon . . . . . 57
4. R-Hexanon . . . . . 59
5. p-Methyl-R-hexanon . . . . . 61
6. m-Methyl-R-hexanon . . . . . 62

**Anhang.**

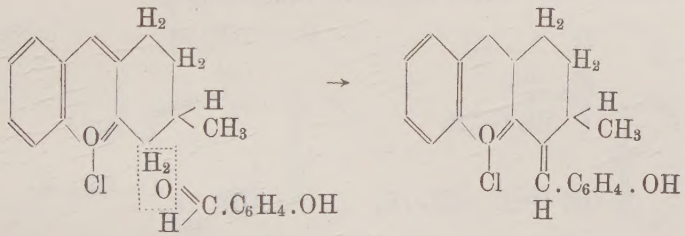
Versuche zur Darstellung eines 3-halogenierten 5-Methylsalicylaldehyds . . . . . 65

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0099

# Theoretischer Teil.

Vor einigen Jahren hat Borsche in Gemeinschaft mit A. Geyer[1]) eine Reihe tricyclischer Benzopyryliumverbindungen aus orthohydroxylierten Benzaldehyden und cyclischen Ketonen dargestellt und dabei folgende merkwürdige Beobachtung gemacht: Wird 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid in eisessigsaurer Lösung mit Salicylaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure als Kondensationsmittel zusammengebracht, so tritt folgende Reaktion ein:



Das war sehr überraschend, denn nach den bis dahin gültigen, allgemeinen Anschauungen war in organischen Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, Methylen zur Kondensation mit Aldehyden

1) W. Borsche und A. Geyer, Über tricyclische Benzopyryliumverbindungen, Annal. **393**, S. 29 u. folg. (1912).

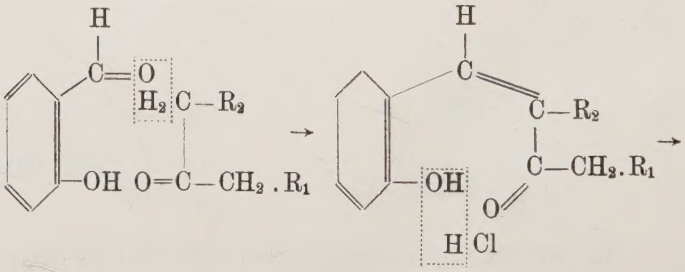
nur befähigt, wenn es neben einer Carbonylgruppe steht. In obigem Pyryliumchlorid ist aber keine Carbonylgruppe mehr vorhanden, die die benachbarte Methylengruppe hätte beeinflussen können.

Borsche wurde infolge dessen zu der Vermutung[1]) geführt, daß in obigem 3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid das $O^{IV}$ auf das am benachbarten Kohlenstoffatome haftende Methylen ähnlich aktivierend wirke, wie $N^{V}$ in den $\alpha$-alkylierten Chinoliniumverbindungen[2]).

Auf seine Anregung habe ich diese Annahme einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen, über deren Ergebnisse ich im Folgenden berichten will.

Pyryliumchloride der gewünschten Konstitution kann man auf folgende zwei Arten erhalten:

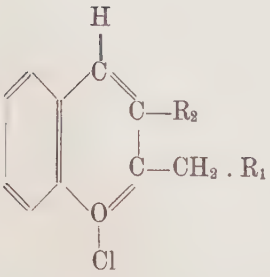
1) Durch Kondensation von aromatischen Oxyaldehyden mit Ketonen zu ungesättigten Oxyketonen und darauf folgenden Ringschluß[3]):



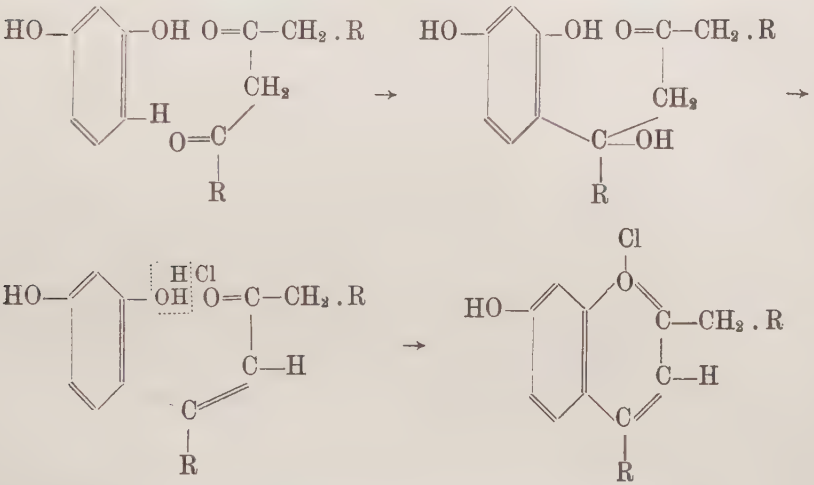
1) Annal. **393**, S. 35 (1912).

2) Siehe darüber z. B. Kaufmann und Valette, Ber. **45**, S. 1736 u. folg. (1912).

3) Perkin und Robinson, J. Chem. Soc. Tr. **93**, I, 1087 (1908). Geyer, Dissert. Göttingen 1912.



2) Durch Kondensation von $\beta$-Diketonen mit gewissen mehrwertigen Phenolen[1]):

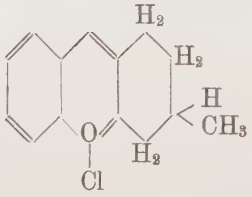


Ich habe eine Reihe derartiger Pyryliumchloride, die von Geyer, Schmidt und Bülow in der angegebenen Weise dargestellt worden sind, und die an dem dem $O^{IV}$ benachbarten Kohlenstoffatome ein Me-

1) Literatur siehe R. A. Schmidt, Dissert. Göttingen 1911, S. 3.

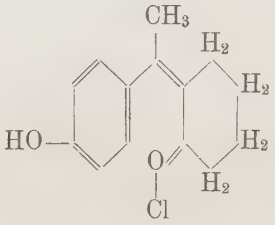
thylen tragen, in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen:

I.



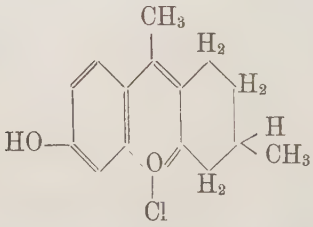

3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid [1]).

II.




10-Methyl-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid.

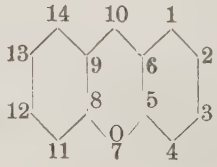
III.



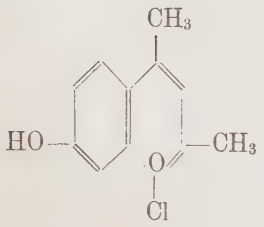

3.10-Dimethyl-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid.

---

1) Der Benennung der Pyryliumchloride habe ich nebenstehendes Schema zu Grunde gelegt. Siehe dazu Borsche, Annal. **377**, S. 77 (1910).



IV.

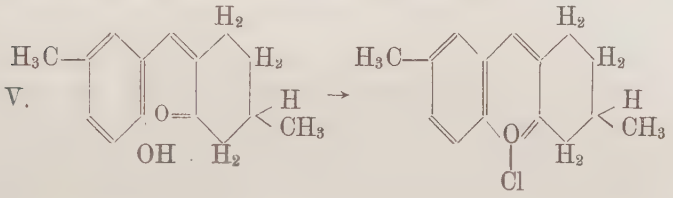


1.3-Methyl-8-oxy-benzopyryliumchlorid.

Außerdem habe ich noch einige neue Pyryliumchloride dargestellt, die mir für meine Untersuchungen wertvoll zu sein schienen:

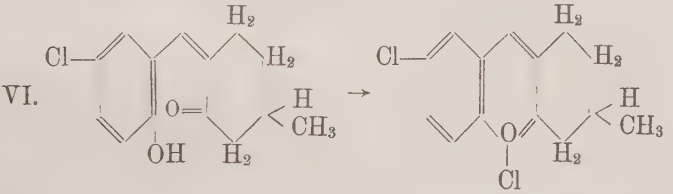
3.13-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid aus 5-Methyl-2-oxybenzal-m-methyl-R-hexanon

V.



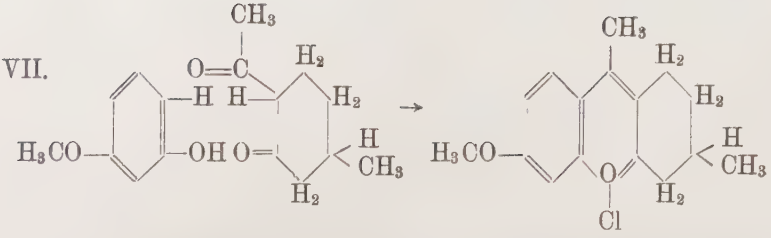
3-Methyl-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid aus 5-Chlor-2-oxybenzal-m-methyl-R-hexanon

VI.



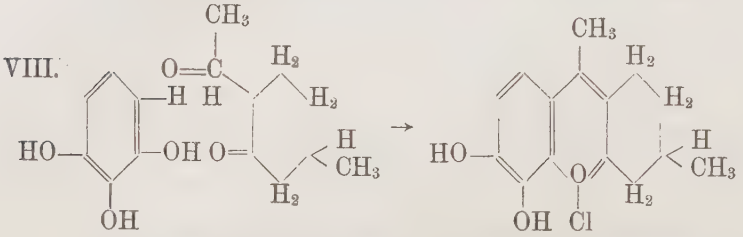
3.10-Dimethyl-12-metoxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Resorcinmonomethyläther

VII.



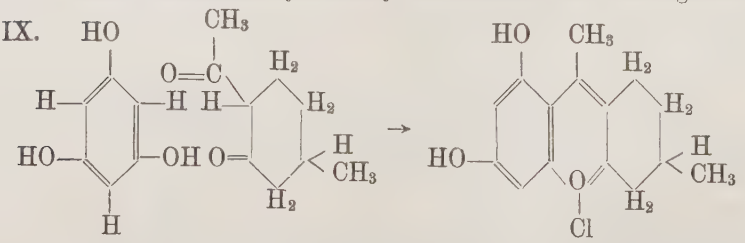
3.10-Dimethyl-11.12-dioxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Pyrogallol

VIII.

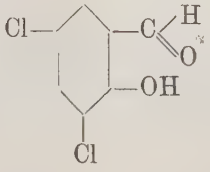


3.10-Dimethyl-12.14-dioxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Phloroglucin

IX.



Bei dieser Gelegenheit habe ich unter anderem auch versucht, Pyryliumchloride aus 3.5-Dichlorsalicylaldehyd zu gewinnen,



stieß aber dabei auf unerwartete Schwierigkeiten, sodaß ich mich veranlaßt sah, diesen Versuchen einen besonderen Abschnitt meiner Arbeit zu widmen.

Von den verschiedenen Reaktionen, deren man sich zum Nachweis reaktionsfähiger Methylenwasserstoffatome bedient (Kupplung mit Diazoverbindungen in alkoholisch-alkalischer Lösung; Kondensation mit p-Nitrosodialkylanilin, mit salpetriger Säure, mit Aldehyden; Vereinigung mit Säureestern durch Natriumäthylat), kamen für meine Zwecke wegen der Empfindlichkeit der Pyryliumchloride gegen Hydrolyse nur die in Betracht, die sich in stark saurer Lösung durchführen lassen, also die Kondensation mit Aldehyden und mit salpetriger Säure. Und zwar verfuhr ich bei meinen Versuchen so, daß ich das Pyryliumchlorid in Eisessig gelöst bei Gegenwart von Salzsäuregas mit den Aldehyden, beziehungsweise mit Isoamylnitrit reagieren ließ. Dabei schieden sich die Reaktionsprodukte zum Teile schön kristallisiert aus, teils konnte ich sie durch Eisenchlorid in Form schwer löslicher Doppelsalze ausfällen und zur Analyse bringen.

Auf diese Weise habe ich kondensieren können[1]):

1) Pyryliumchlorid aus p-Methylsalicylal-m-methyl-R-hexanon (V)

a) mit p-Methylsalicylaldehyd zu 3.13-Dimethyl-4,p-methylsalicylal-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid; (6)

1) Eine Tafel am Schlusse der Abhandlung wird die Übersicht über die gewonnenen Verbindungen erleichtern. (Die nur in der Tafel angeführten Formeln sind mit arabischen, die Formeln im Text dagegen mit römischen Ziffern numeriert.)

b) mit p-Oxybenzaldehyd zu
3.13-Dimethyl-4,p-oxybenzal-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid; (7)

c) mit Piperonal zu
3.13-Dimethyl-4-piperonyliden-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid; (8)

2) Pyryliumchlorid aus 5-Chlorsalicylal-m-methyl-R-hexanon (VI)

a) mit Benzaldehyd zu
3-Methyl-4-benzal-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid (isoliert nur als Eisenchloriddoppelsalz); (9)

b) Anisaldehyd zu
3-Methyl-4-anisal-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid (isoliert nur als Eisenchloriddoppelsalz); (10)

c) Piperonal zu
3-Methyl-4-piperonyliden-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid (isoliert nur als Eisenchloriddoppelsalz); (11)

d) 5-Chlorsalicylaldehyd zu
3-Methyl-4,5-chlorsalicylal-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid (isoliert nur als Eisenchloriddoppelsalz); (12)

3) Pyryliumchlorid aus Acetyl-R-hexanon und Resorcin (II) mit

a) p-Oxybenzaldehyd zu
4,p-Oxybenzal-10-methyl-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid; (14)

b) Piperonal zu
4-Piperonyliden-10-methyl-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid; (15)

4) Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Resorcin (III) mit

a) Salicylaldehyd zu

3.10-Dimethyl-4-salicylal-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid; (16)

b) Piperonal zu
3.10-Dimethyl-4-piperonyliden-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid; (17)

c) Resorcylaldehyd zu
3.10-Dimethyl-4-resorcylal-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid; (18)

5) Pyryliumchlorid aus Acetylaceton und Resorcin (IV) mit

a) Piperonal zu
2-Methylendioxystyryl-4-methyl-9-oxybenzopyryliumchlorid; (19)

b) Resorcylaldehyd zu
2(2,4-Dioxystyryl)-4-methyl-9-oxybenzopyryliumchlorid (20).

Piperonal habe ich in allen Fällen angewandt, weil dieser Aldehyd in der Regel schwerlösliche und besonders gut kristallisierende Kondensationsprodukte liefert.

Die so gewonnenen Pyryliumchloride stellen intensiv gefärbte, meist gut kristallisierende Substanzen dar, deren Kristalle oft im auffallenden Lichte einen zartgrünen Bronceschimmer aufweisen. In den Fällen, in denen ich ihre Eisenchloriddoppelsalze dargestellt habe, beobachtete ich, daß diese bedeutend tiefer gefärbt sind, wie die unverbundenen Pyryliumderivate; es kann bisweilen ein vollkommener Farbenumschlag auftreten, z. B. bei der Pyryliumverbindung aus p-Methylsalicylal-m-methylhexanon und p-Oxybenzaldehyd kristallisiert das freie Pyryliumchlorid in tiefgrünen, goldig glänzenden Prismen, das Eisenchloriddoppelsalz hingegen in braunen feinkörnigen Kristallen.

Tabelle I. *Tricyclische Pyryliumchloride.*

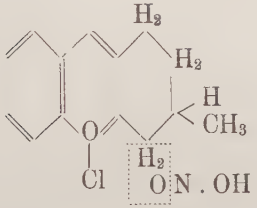
| Ausgangsmaterial | Pyryliumchlorid | Eisenchloriddoppelsalz |
|---|---|---|
| 5-Methylsalicylal-m-methyl-R-hexanon | — | $C_{15}H_{17}OCl \cdot FeCl_3$ |
| 5-Chlorsalicylal-m-methyl-R-hexanon | — | $C_{14}H_{14}OCl_2 \cdot FeCl_3$ |
| Acetyl-R-hexanon und Resorcin | $C_{14}H_{15}O_2Cl$ | $3\ C_{14}H_{15}O_2Cl \cdot 2\ FeCl_3$ |
| 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Resorcin | $C_{15}H_{17}O_2Cl \cdot H_2O$ | $3\ C_{15}H_{17}O_2Cl \cdot 2\ FeCl_3$ |
| 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Resorcinmonomethyläther | — | $C_{16}H_{19}O_2Cl \cdot FeCl_3$ |
| 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Pyrogallol | $C_{15}H_{17}O_3Cl$ | — |
| 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Phloroglucin | $C_{15}H_{17}O_3Cl_2 \cdot H_2O$ | — |

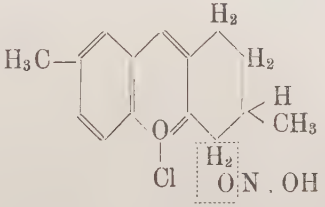
Tabelle II. *Kondensationsprodukte aus Pyryliumchloriden und Aldehyden.*

| Pyryliumchlorid aus | kondensiert mit | Pyryliumverb. | Eisenchloriddoppelsalz |
|---|---|---|---|
| 5-Methylsalicylal-m-methyl-R-hexanon | 5-Methylsalicylaldehyd | $(C_{23}H_{23}O_2Cl)_2 \cdot HCl$ | $C_{23}H_{23}O_2Cl \cdot FeCl_3$ |
| | p-Oxybenzaldehyd | $C_{22}H_{21}O_2Cl$ | $(C_{22}H_{21}O_2Cl.FeCl_3)_2 \cdot H_2O$ |
| | Piperonal | $C_{23}H_{21}O_3Cl$ | $C_{23}H_{21}O_3Cl \cdot FeCl_3$ |
| 5-Chlorsalicylal-m-methl-R-hexanon | Anisaldehyd | — | $C_{22}H_{20}O_2Cl_2 \cdot FeCl_3$ |
| | Piperonal | — | $C_{22}H_{18}O_2Cl_2 \cdot FeCl_3$ |
| | 5-Chlorsalicylaldehyd | $C_{21}H_{17}O_3Cl_3$ | — |
| | p-Oxybenzaldehyd | — | $C_{21}H_{18}OCl_2FeCl_3$ |
| Acetyl-R-hexanon und Resorcin | p-Oxybenzaldehyd | $C_{21}H_{19}O_3Cl \cdot H_2O$ | — |
| | Piperonal | $(C_{22}H_{19}O_4Cl)_2\ 3H_2O$ | — |
| 3-Methyl-6-acetyl-R-hexanon und Resorcin | Salicylaldehyd | $C_{22}H_{21}O_3Cl \cdot H_2O$ | — |
| | Piperonal | $C_{23}H_{21}O_4Cl \cdot H_2O$ | $3\ C_{23}H_{21}O_4Cl \cdot 2\ FeCl_2$ |
| | Resorcylaldehyd | $(C_{22}H_{21}O_4Cl)_2 \cdot 3H_2O$ | — |
| Acetylaceton und Resorcin | Piperonal | $C_{19}H_{15}O_4Cl \cdot H_2O$ | $C_{19}H_{15}O_4Cl \cdot FeCl_3$ |
| | Resorcylaldehyd | $C_{18}H_{15}O_4Cl \cdot H_2O$ | — |

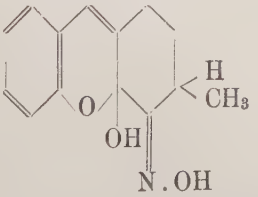
Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß die sich vom Resorcin herleitenden Pyryliumderivate einen Kristallwassergehalt aufweisen, den ich bei den übrigen Verbindungen nicht beobachtet habe, daß ferner die dargestellten Eisensalze dieser Reihe auf zwei Moleküle Eisenchlorid drei Moleküle Pyryliumchlorid enthalten. Eine Tabelle (S. 10) wird die Übersicht über die in Frage kommenden Verbindungen erleichtern.

Den Ersatz der Methylenwasserstoffatome durch die Oximidogruppe habe ich unter den vorhin angegebenen Bedingungen beim 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid und beim 3.13-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid erreicht und so die folgenden Oximidoverbindungen isolieren können:



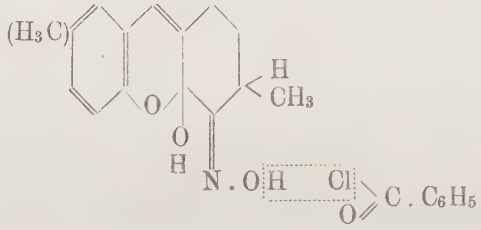




Ich erhielt sie in Form von gelblich glänzenden langen Nadeln, die sehr zersetzlich waren. Auch diese Verbindungen werden durch Einwirkung von Wasser, besser noch durch verdünnte Alkalien zu chlorfreien Verbindungen vom Carbinoltypus[1]) hydrolysiert.



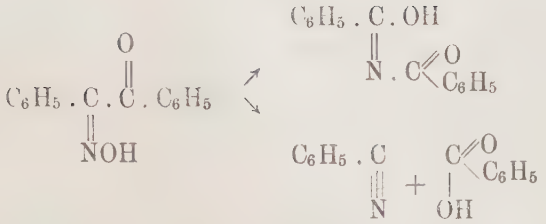

1) Vgl. Annal. **393**, S. 35 u. 36 (1912).

Die Carbinolbasen fielen amorph aus und konnten auf keine Weise zum Kristallisieren gebracht werden. Um wenigstens ein kristallinisches Derivat von ihnen zu gewinnen, löste ich sie in Pyridin und ließ Benzoylchlorid darauf einwirken. Diese Operation hätte folgende Benzoylverbindungen liefern sollen:

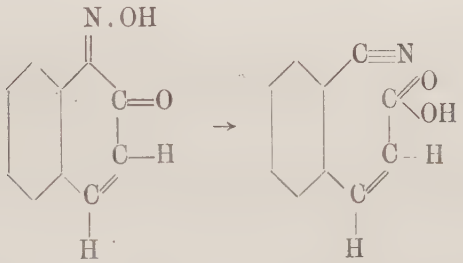


In Wirklichkeit war aber das Reaktionsprodukt der Formel $C_{14}H_{13}O_2N$ bezw. $C_{15}H_{15}O_2N$ entsprechend zusammengesetzt. Wie diese zu deuten ist, lehrten mich die Erfahrungen, die A. Werner und A. Piguet[1]) unter ähnlichen Bedingungen mit den Monoximen von o-Diketonen gemacht haben. Sie fanden nämlich, daß diese dabei eine Beckmannsche Umlagerung erleiden, und daß die Beckmannsche Umlagerung in diesem Falle nach zwei verschiedenen Richtungen erfolgen kann. Entweder wandert das an der Umlagerung beteiligte, vom Stickstoff sich ablösende Hydroxyl an das mit diesem Stickstoffatome direkt verbundene Kohlenstoffatom, oder das Hydroxyl wandert an das Kohlenstoffatom, das den Ketonsauerstoff trägt. Dies bringen folgende Formeln zum Ausdruck:

1) Ber. **37**, S. 4295 (1904).

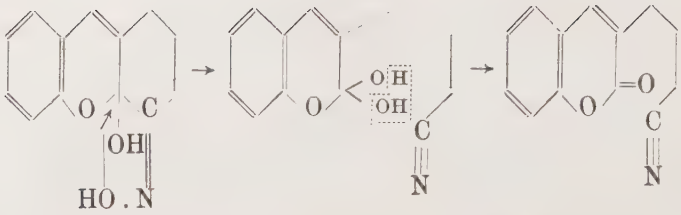


Die der ersten Gleichung entsprechende Reaktion nennen Werner und Piguet eine »Beckmannsche Umlagerung erster Art«, die andere »Beckmannsche Umlagerung zweiter Art«. Letztere tritt nach Werner und Piguet besonders leicht bei Monoximen cyclischer o-Diketone ein. So geht $\alpha$-Nitroso-$\beta$-naphtol in Pyridin mit einem Säurechlorid zusammen gebracht fast vollständig in o-Cyanzimmtsäure über:

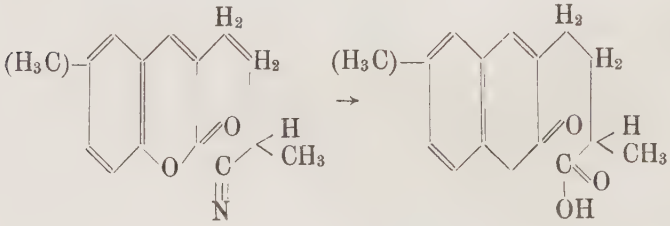


Danach konnte sich das oben erwähnte Carbinol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung folgendermaßen zu einem Nitril der Cumaringruppe umgelagert haben[1]):

1) den gleichen Körper habe ich übrigens auch erhalten, wenn ich das Pyryliumchlorid in Pyridinlösung mit Benzoyl-



Waren die bei meinen Benzoylierungsversuchen entstandenen Substanzen wirklich Nitrile, so mußten sie sich zu der entsprechenden Säure verseifen lassen:



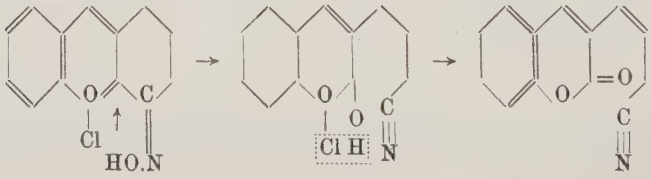
Der Versuch gelang, ich erhielt die erwarteten Säuren und damit den gewünschten Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme.

*Kondensationen mit 3.5-Dichlorsalicylaldehyd.*

In einem früheren Abschnitte dieser Abhandlung war schon die Rede davon gewesen, daß Versuche,

---

chlorid behandelte. Dieser Vorgang ist wohl folgendermaßen zu deuten:



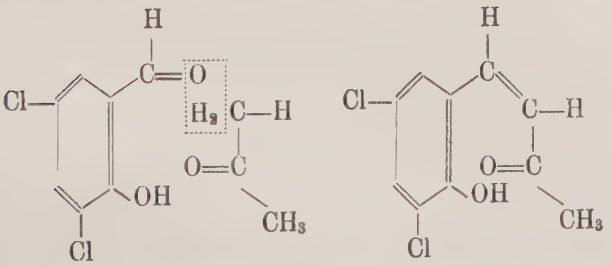
mit Hülfe des 3.5-Dichlorsalicylaldehyds im Benzolkern zweifach gechlorte Pyryliumverbindungen aufzubauen, vollkommen versagt hatten. Es war nicht gelungen, Dichlorsalicylaldehyd mit $\beta$-Methylhexanon in basischer Lösung zu einem ungesättigten Oxyketon zu vereinigen.

Dies absonderliche Verhalten des Dichlorsalicylaldehyds veranlaßte mich, ihn auf seine Kondensationsfähigkeit mit Aceton, Acetophenon, R-Pentanon, R-Hexanon, p-Methyl-R-hexanon und $\beta$-Methyl-R-hexanon zu prüfen.

Als Kondensationsmittel wandte ich NaOH in verdünnter alkoholischer, ferner gasförmige HCl in Eisessiglösung an. Von beiden Verfahren ist, wie wir früher gesehen haben, bei der Darstellung von Pyryliumchloriden ausgiebig Gebrauch gemacht worden.

Zunächst versuchte ich, Aceton mit 1 Mol. Dichlorsalicylaldehyd in basischer Lösung zu vereinigen, die Reaktion mußte folgendermaßen verlaufen[1]):

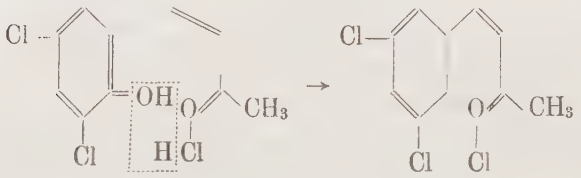
X.




Die Analyse des gefundenen neuen Körpers bestätigte durchaus die Erwartungen, ich habe das Dichlorsalicylalaceton erhalten.

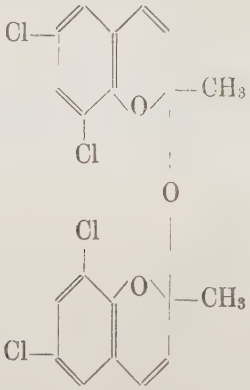
1) Vgl. C. D. Harries, Ber. **24**, S. 3180 (1891).

Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die eisessigsaure Lösung dieses Ketons hätte ich normalerweise ein Oxoniumchlorid gewinnen müssen[1]):



Die erhoffte Reaktion trat aber nicht ein, ich erhielt vielmehr einen amorphen, hellgelb gefärbten Körper von carbinolähnlichem Verhalten, der nach der Formel $C_{20}H_{14}O_3Cl_4$ zusammengesetzt war, also folgende Struktur aufweisen dürfte:

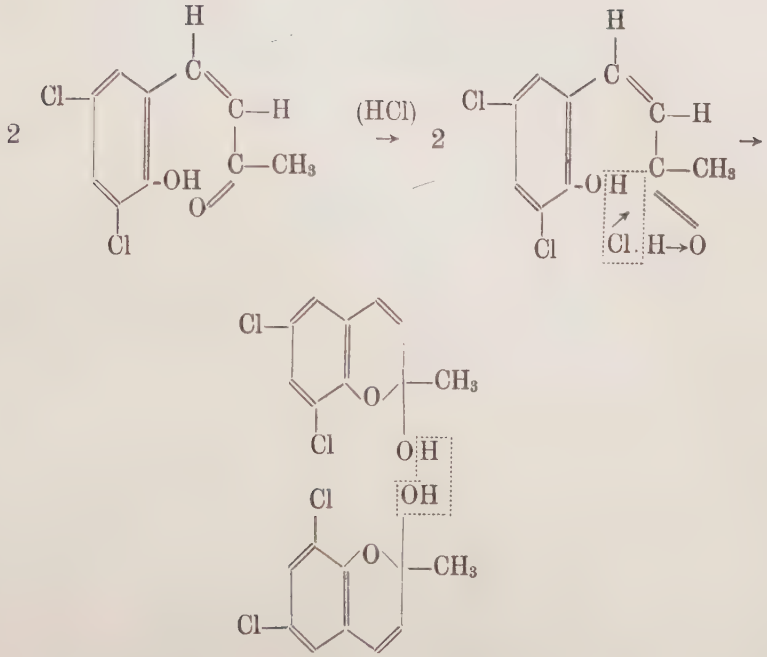
XI.



Seine Entstehung denke ich mir folgendermaßen:

---

1) Vgl. Decker und v. Fellenberg, Annal. **356**, S. 299 (1907).



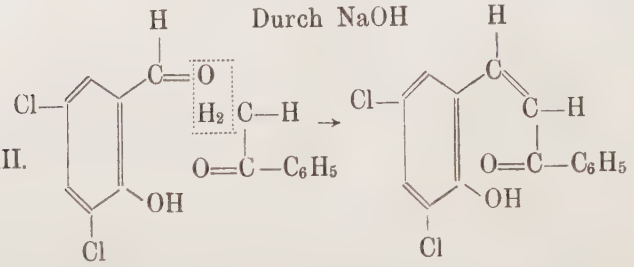
Unter dem Einflusse des Kondensationsmittels verwandelt sich das ungesättigte Keton primär in das Carbinol des normalerweise zu erwartenden Pyryliumchlorids und bildet dann unter Wasserabspaltung mit einem zweiten Moleküle das gefundene Carbinolanhydrid.

Man könnte nach dieser Erscheinung fast vermuten, daß die Substitution der beiden Wasseratome 3 und 5 im o-Oxybenzaldehyd durch Chlor seine Fähigkeit, Pyryliumchloride zu bilden, so herabsetzt, daß statt ihrer nur die Carbinolanhydride zu Stande kommen. Diese Vermutung wird weiter unten noch durch mehrere Beispiele gestützt werden.

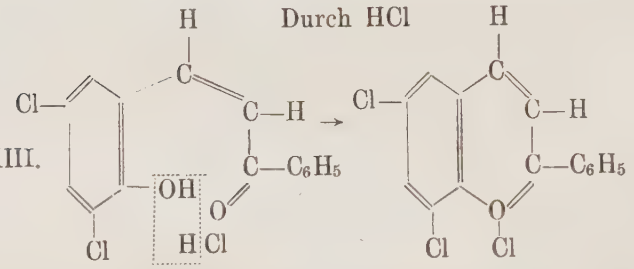
Bei der Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd

mit Acetophenon bekam ich sowohl in basischer, wie in saurer Lösung die normalen Verbindungen:

XII.




XIII.

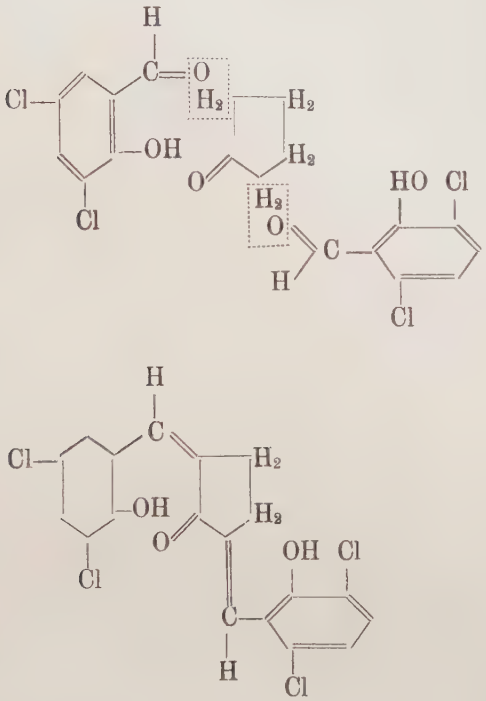



Das aus Acetophenon und Dichlorsalicylaldehyd dargestellte Pyryliumchlorid ist die einzige, zweifach gechlorte Pyryliumverbindung geblieben, deren Synthese mir bisher gelungen ist. Alle weiteren Versuche, derartige Verbindungen zu erhalten, sind, wie wir weiter unten sehen werden, gescheitert. Eine Erklärung für seine Beständigkeit, die vollkommen befriedigt, muß indes noch abgewartet werden.

Bei der Kondensation von R-Pentanon und Dichlorsalicylaldehyd machte ich ähnliche Erfahrungen, wie beim Aceton. Da die einfachsten cyclischen Ketone sogleich mit beiden, dem Carbonyl benachbarten Methylen-

gruppen reagieren [1]), so mußte die Kondensation in basischer Lösung folgendermaßen verlaufen:

XIV.



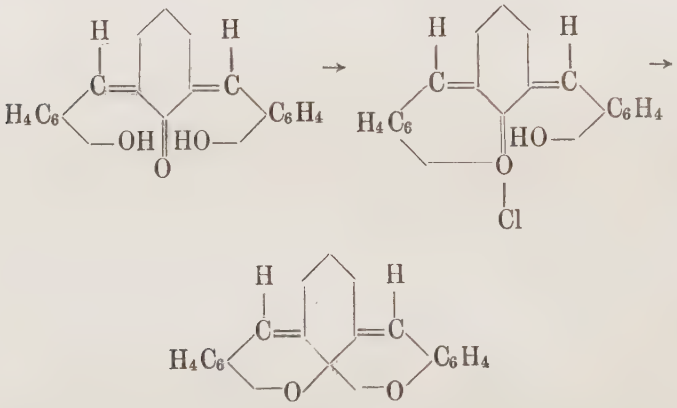
Die erhaltene Verbindung entsprach dieser Theorie.

Versuche, das Tetrachlordisalicylalpentanon durch Salzsäuregas in das entsprechende Pyryliumchlorid umzuwandeln, scheiterten an seiner Schwerlöslichkeit in Eisessig. Ebensowenig gelang es, R-Pentanon und

1) v. Martius, Dissert. Göttingen 1909; Geyer, Dissert. Göttingen 1912.

Dichlorsalicylaldehyd durch Salzsäuregas in nachweisbarer Menge zu einem Kondensationprodukte zu vereinigen.

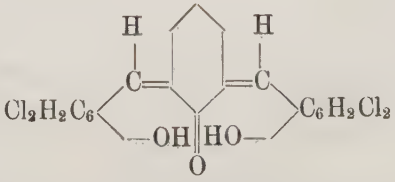
Ähnliche Erfahrungen, wie bei der Kondensation mit Pentanon machte ich auch bei der Vereinigung von Dichlorsalicylaldehyd mit R-Hexanon. Disalicylal-R-hexanon (auch dieses Keton reagiert sogleich mit beiden dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen), das zugehörige Pyryliumchlorid und Spiropyran:



sind bereits früher[1]) dargestellt worden.

Bei den entsprechenden Versuchen mit Dichlorsalicylaldehyd gelang es mir nur, Tetrachlordisalicylal-R-hexanon zu gewinnen:

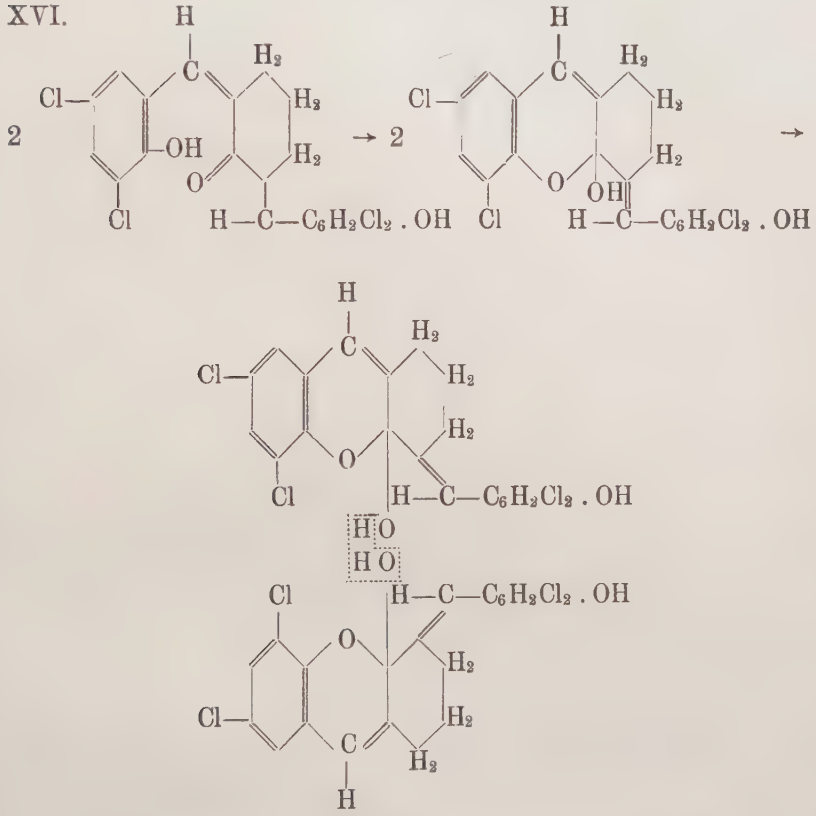
XV.



1) v. Martius, Dissert. Göttingen 1908; Geyer, Dissert. Göttingen 1912.

Statt des erwarteten Spiropyrans entstand ein Carbinolanhydrid, dessen Bildung wohl folgendermaßen zu deuten ist:

XVI.

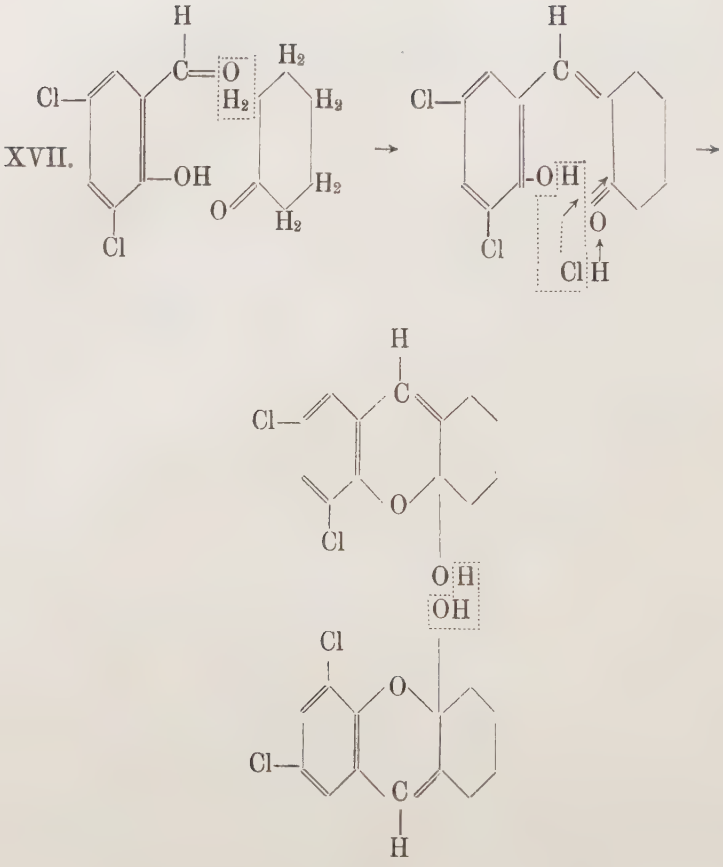






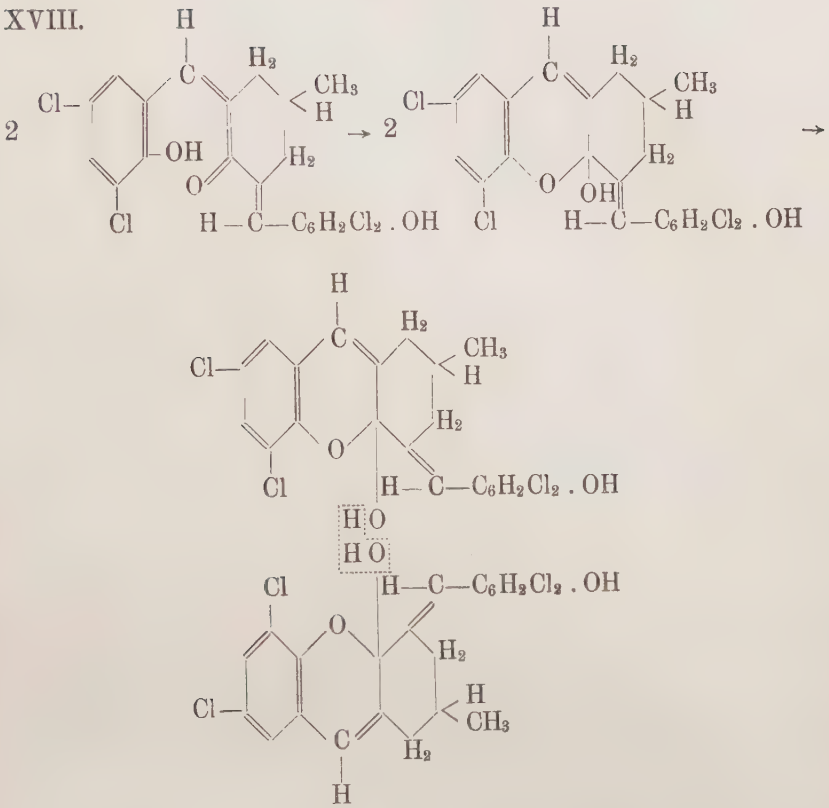
Bei der Kondensation von Dichlorsalicylaldehyd mit R-Hexanon in saurer Lösung resultierte ein Carbinolanhydrid, wieder nach dem Schema:

XVII.



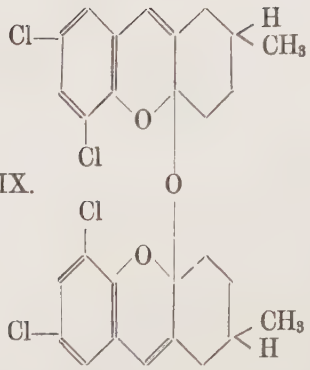
Bei der Vereinigung von p-Methyl-R-hexanon und Dichlorsalicylaldehyd in alkalischer Lösung erhielt ich ein Kondensationsprodukt (vermutlich die Tetrachlordisalicylalverbindung) aus dem sich beim Umkristallisieren in Methylalkohol das Carbinolanhydrid bildete:

XVIII.



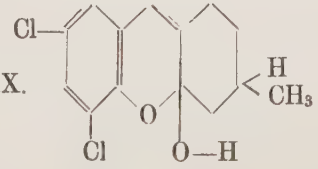

Bei der Kondensation von p-Methyl-R-hexanon und Dichlorsalicylaldehyd in saurer Lösung ergab sich ein Carbinolanhydrid:

XIX.



Ein Carbinol bekam ich bei der Vereinigung von Dichlorsalicylaldehyd mit $\beta$-Methyl-R-hexanon in saurer Lösung:

XX.

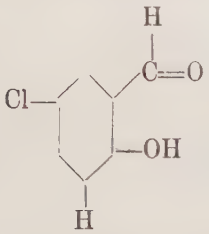


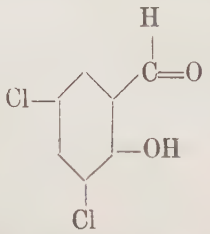
Die Versuche, $\beta$-Methyl-R-hexanon und Dichlorsalicylaldehyd in basischer Lösung zu kondensieren, haben bisher immer das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergegeben.

Fassen wir das Ergebnis der letzten Untersuchungen noch einmal kurz zusammen, so ergibt sich folgendes:

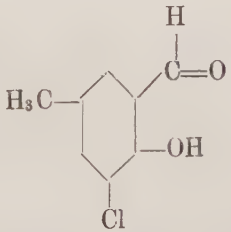
Wird in ungesättigten, orthohydroxylierten Benzalketonen Wasserstoff am Benzolkerne in o- und p-Stellung zum Hydroxyl durch Chlor ersetzt, so wird die Fähigkeit dieser ungesättigten Ketone, Pyryliumchloride zu bilden, in den meisten Fällen vollkommen aufgehoben; statt ihrer entstehen dimolekulare Carbinolanhydride.

Da die Kondensation von p-Chlorsalicylaldehyd mit Ketonen zu Pyryliumverbindungen anscheinend ohne Schwierigkeiten geht, könnte man vermuten, daß beim Dichlorsalicylaldehyd speziell das in o-Stellung zum Hydroxyl befindliche Chloratom hemmend auf die Pyryliumkondensationen einwirkt:




Um dies zu ergründen, wäre es nötig, einen in o-Stellung zum Hydroxyl einfach halogenierten Salicylaldehyd für den Aufbau von Pyryliumderivaten heran zu ziehen, zum Beispiel:




Ich habe mich bemüht, diesen Aldehyd darzustellen, leider bisher ohne Erfolg. Es gelang nicht, die Chlorierung des 5-Methyl-2-oxy-benzaldehydes an dem gewünschten Punkte fest zu halten, und einer Bromierung gegenüber erwies er sich sehr widerstandsfähig.

Jedoch erschließt sich nach diesen Gesichtspunkten für die Synthese von Pyryliumverbindungen noch ein weites Gebiet, für dessen Durchforschung diese Arbeit eine Anregung gegeben haben möchte.

# Experimenteller Teil.

## I. Darstellung tricyclischer Benzopyrylium-Verbindungen.

### 1. Pyryliumchloride aus β-Methyl-R-hexanon und Salicylaldehyden.

*a) 3-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid*
$C_{14}H_{15}OCl$ (I).

3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid wurde dargestellt nach früheren Angaben von Borsche[1]).

*b) 3.7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid*
$C_{15}H_{17}OCl$ (1).

3.7-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid bereitete ich aus 5-Methyl-2-oxybenzal-m-methyl-R-hexanon, das nach den Angaben von Geyer[2]) dargestellt worden war, durch innere Kondensation mittels Salzsäuregas in eisessigsaurer Lösung. Da diese Verbindung in Eisessig außerordentlich leicht löslich ist, habe ich sie nicht für sich, sondern nur in Form ihres Eisenchloriddoppelsalzes isolieren können.

1) Borsche, Annal. **393**, S. 46 (1912).
2) Geyer, Dissert. Göttingen 1912, S. 24.

Die Darstellung des Eisenchloriddoppelsalzes geschieht folgendermaßen: 10 g 5-Methyl-2-oxybenzal-m-methylhexanon werden in der achtfachen Menge Eisessig unter Erwärmen gelöst und dann anderthalb bis 2 Stunden lang Salzsäuregas durch die Lösung geleitet. Nachdem diese dann einen Tag sich selbst überlassen ist, wird im Überschusse zerriebenes Eisenchlorid eingetragen. Nach weiteren 24 Stunden kann das ausgeschiedene Doppelsalz abgesaugt und aus Eisessig-Salzsäure umkristallisiert werden. Ich erhielt tief weinrote, glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 104—105°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3180 g Subst. gaben 0,1200 g $H_2O$ und 0,5090 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{15}H_{17}OClFeCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,17 % | H = 4,22 % |
| C = 43,81 % | C = 43,66 % |

*c) 3-Methyl-7-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid* $C_{14}H_{15}O_2Cl$ (2).

3-Methyl-7-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid wird gewonnen aus 5-Chlor-2-oxybenzal-m-methyl-R-hexanon durch Kondensation mit Salzsäuregas in eisessigsaurer Lösung.

Die Darstellung von 5-Chlor-2-oxybenzal-m-methylhexanon erfolgte aus p-Chlorsalicylaldehyd und β-Methylhexanon in dieser Weise:

39,1 g p-Chlorsalicylaldehyd, der nach den Angaben von Biltz und Stepf bereitet worden war[1]), und 28 g β-Methylhexanon werden in 225 ccm Äthylalkohol gelöst.

1) Biltz und Stepf, Ber. **37**, S. 4022 u. folg. (1904).

Dazu fügt man 30 g Ätznatron in 150 ccm Wasser und überläßt das Gemisch, das sich bald dunkelrot färbt, sich selbst etwa 5—6 Tage. Dann verdünnt man mit der vierfachen Menge Wasser und fällt durch Einleiten mit $CO_2$. Das Rohprodukt scheidet sich in graugelben Flocken ab. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man die Verbindung in derben, gelben Nadeln, die bei 153° schmelzen.

Analyse:

0,2650 g Subst. gaben 0,1476 g $H_2O$ und 0,6490 g $CO_2$;
0,1132 g Subst. gaben 0,0627 g $H_2O$ und 0,2777 g $CO_2$;
0,1595 g Subst. gaben 0,0919 g AgCl;

| Berechnet für $C_{14}H_{15}O_2Cl$ | Gefunden | |
|---|---|---|
| H = 6,03 % | H = 6,23 % | 6,20 % |
| C = 67,04 % | C = 66,79 % | 66,90 % |
| Cl = 14,15 % | Cl = 14,25 % | |

Zur Umwandelung in das Pyryliumchlorid wurde genau so verfahren, wie bei der Darstellung des 3.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorids aus 5-Methylsalicylal-m-methylhexanon. Auch dieses Oxoniumchlorid ist in Eisessigsalzsäure außerordentlich leicht löslich, ich habe es nur in Form seines Eisenchloriddoppelsalzes zur Abscheidung bringen können. Nach der Umkristallisation aus Eisessigsalzsäure erhält man es in leuchtend grünglänzenden Nadeln vom Schmp. 110—111°.

0,2546 g Subst. gaben 0,0754 g $H_2O$ und 0,3640 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{14}H_{14}OFeCl_5$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 3,27 % | H = 3,31 % |
| C = 38,96 % | C = 38,99 % |

## 2. Pyryliumchloride aus 1.3-Diketonen und mehrwertigen Phenolen.

*a) Pyryliumchloride aus Acetylaceton und Resorcin* (IV).

Das Pyryliumchlorid aus Acetylaceton und Resorcin ist vor einer Reihe von Jahren von Bülow[1]) dargestellt worden. Ich habe mich ganz an seine Angaben gehalten.

*b) Pyryliumchlorid aus Acetylhexanon und Resorcin* $C_{14}H_{15}O_2Cl$ (II).

Diese Verbindung wurde von R. A. Schmidt[2]) dargestellt. Auch das Eisenchloriddoppelsalz ist von ihm erhalten worden, ist jedoch nicht analysiert, was ich deshalb nachholte.

Der Schmp. meines Präparates stimmte mit den Angaben Schmidts überein.

Analyse:

0,2058 g Subst. gaben 0,0784 g $H_2O$ und 0,3534 g $CO_2$.

| Berechnet für $3\,C_{14}H_{15}O_2Cl\,.\,2\,FeCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,22 % | H = 4,26 % |
| C = 46,83 % | C = 46,83 % |

*c) Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetylhexanon und Resorcin*

$C_{15}H_{17}O_2Cl\,.\,H_2O$ (III).

Auch das Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetyl-

1) Bülow, Ber. d. D. Ch. Ges. **34**, S. 1189 (1901).

2) R. A. Schmidt, Dissert. Göttingen 1911, S. 116.

hexanon und Resorcin ist bereits von R. A. Schmidt[1]) dargestellt worden, aber von ihm noch nicht durchanalysiert.

Analyse:

0,1908 g Subst. gaben 0,1154 g $H_2O$ und 0,4416 g $CO_2$.
0,2518 g Subst. gaben 0,1534 g $H_2O$ und 0,5856 g $CO_2$.
0,1122 g AgCl wurden erhalten aus 0,2161 g Substanz.

| Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2ClH_2O$ | Gefunden | |
|---|---|---|
| H = 6,78 % | H = 6,77 % | 6,81 % |
| C = 63,69 % | C = 63,12 % | 63,43 % |
| Cl = 12,60 % | Cl = | 12,84 % |

*d) Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetylhexanon und Resorcinmonomethyläther*

$C_{16}H_{19}O_2Cl \cdot FeCl_3$ (3).

Zur Darstellung der Verbindung werden 2,5 g 3-Methyl-6-acetylhexanon unter fleißigem Rühren mit 2,1 g Resorcinmonomethyläther in 5 ccm Eisessig gelöst. Beim Einleiten von HCl-Gas tritt eine kräftige Rotfärbung ein, die bei tagelangem Stehen in ein dunkles Rotbraun übergeht, das Ganze wird immer zähflüssiger ohne daß selbst nach vierwöchentlichem Stehen unter sorgfältigem Verschluß in der Kälte irgend etwas auskristallisiert.

Der Versuch, ein Eisenchloriddoppelsalz auszufällen, gelingt. Es wird zu diesem Zweck mit wenig Eisessig, etwa 8—10 ccm verdünnt und feinzerriebenes Eisenchlorid eingetragen. Nach mehreren Tagen hat sich das Eisendoppelsalz in langen, dunklen, stark verunreinigten Nadeln abgeschieden. Erst durch wiederholtes Umkristallisieren gelingt es, die öligen, harzigen Beimengungen

1) R. A. Schmidt, Dissert. Göttingen 1911, S. 103.

zu entfernen. Man erhält dann aus Eisessigsalzsäure feine, intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 101—102°.

0,2086 g Subst. gaben 0,0852 g $H_2O$ und 0,3336 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{16}H_{19}O_2Cl \cdot FeCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,35 % | H = 4,57 % |
| C = 43,56 % | C = 43,61 % |

Um aus dem Eisenchloriddoppelsalze zu dem reinen Pyryliumchlorid zu gelangen, wurde zunächst das Carbinol folgendermaßen dargestellt:

2,0 g Substanz wurden in wenig Eisessig gelöst, die Lösung in Wasser gegossen, das mit etwas Natriumacetat versetzt war, um gut filtrierbare Flocken zu erhalten, auch um die Carbinolbildung zu erleichtern. Die ausfallende Base war noch etwas mit Eisenacetat verunreinigt.

Zur Umwandlung in das Pyryliumchlorid wurde die rohe Carbinolbase in wenig Eisessig gelöst, und in diese Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet. Es trat Braunrotfärbung auf, jedoch ein Niederschlag des zu erwartenden Pyryliumchlorides war selbst nach achttägigem Stehen in der Kälte nicht zu erhalten.

Wurde das Carbinol in Äther gelöst und Salzsäuregas eingeleitet, so bildeten sich sofort braune, schmierige Massen, mit denen nichts anzufangen war.

### *e) Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetylhexanon und Pyrogallol*

$C_{15}H_{17}O_3Cl$ (4).

1,9 g Pyrogallol werden unter gelindem Erwärmen in 1,5 g Eisessig gelöst und in die erkaltete Lösung 2,5 g Methylacetylhexanon eingerührt. Der weitere Reaktions-

verlauf entspricht den Beobachtungen, die Schmidt bei der Kondensation von Pyrogallol mit Acetylhexanon gemacht hat[1]). Aus der eisessigsalzsauren Lösung scheidet sich das Kondensationsprodukt als fester tiefrot gefärbter Kristallbrei ab. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten verdünnter, mit HCl versetzter Alkohol, da das Pyryliumchlorid in Eisessig schwer löslich ist. Man erhält es so in leuchtend roten Nadeln, die bei 218—219° schmelzen.

0,2238 g Subst. gaben 0,1242 g $H_2O$ und 0,5242 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{15}H_{17}O_3Cl$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 6,11 % | H = 6,21 % |
| C = 64,14 % | C = 63,88 % |

### *f) Kondensation von 3-Methyl-6-acetylhexanon mit Phloroglucin*

$2(C_{15}H_{17}O_3Cl) . H_2O$ (5).

5,5 g Phloroglucin werden in 3 ccm Eisessig gelöst, die Lösung mit 5,1 g Methylacetylhexanon verrührt. Leitet man in die Flüssigkeit Salzsäuregas, so beginnt bereits nach 20 Minuten eine Kristallabscheidung.

Das gewonnene Pyryliumchlorid ist wie das von Schmidt dargestellte aus Phloroglucin und Acetylhexanon[2]) intensiv gelb gefärbt und läßt sich sehr schwer umkristallisieren. Aus 600 ccm einer Mischung von 30 % Äthylalkohol, 60 % Wasser und 10 % konzentrierter Salzsäure kristallisieren etwa 0,5 g Substanz aus. Schmp. unscharf zwischen 255—260°.

---

1) R. A. Schmidt, Dissert. Göttingen 1911, S. 119.
2) Ebenda 120.

Von der umkristallisierten Substanz wurde eine Analyse gemacht:

0,2354 g Subst. gaben 0,1384 g $H_2O$ und 0,5410 g $CO_2$.

| Berechnet für $(C_{15}H_{17}O_3Cl)_2 . H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 6.26 % | H = 6,58 % |
| C = 62,15 % | C = 62,68 % |

## II. Kondensation der Pyryliumchloride mit aromatischen Aldehyden.

### 1. Pyryliumchlorid aus 5-Methylsalicylal-m-methylhexanon kondensiert

*a) mit 5-Methylsalicylaldehyd zu 3.13-Dimethyl-4,p-methylsalicylal-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid* $(C_{23}H_{23}O_2Cl)_2 . HCl$ (6).

2,3 g 5-Methyl-2-oxybenzal-m-methylhexanon werden in 17 ccm Eisessig gelöst und in diese Lösung Salzsäuregas eingeleitet. In die sich tiefrubinrot färbende Pyryliumsalzlösung gibt man eine Lösung von 1,3 g 5-Methyl-2-oxybenzaldehyd in 5 ccm Eisessig. Das Ganze bleibt 2 Tage lang gut verschlossen stehen. Es scheiden sich allmählich dunkelrote, im auffallenden Lichte broncegrün schimmernde Nadeln ab, die sich leicht aus Eisessig umkristallisieren lassen. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 154°.

0,2632 g Subst. gaben 0,1510 g $H_2O$ und 0,6890 g $CO_2$;
0,2548 g Subst. gaben 0,1456 g $H_2O$ und 0,6668 g $CO_2$.

| Berechnet für $(C_{23}H_{23}O_2Cl)_2 . HCl$ | Gefunden | |
|---|---|---|
| H = 6,16 % | H = 6,42 % | 6,39 % |
| C = 71,70 % | C = 71,39 % | 71,37 % |

Das Pyryliumchlorid wird auch erhalten, wenn man ein Gemisch von 2 g β-Methylhexanon, 4,5 g 5-Methyl-2-oxybenzaldehyd und 18 ccm Eisessig nach dem Sättigen mit HCl-Gas einen Tag sich selbst überläßt.

Das so gewonnene Kondensationsprodukt wird wieder in Eisessig gelöst und durch Eintragen von zerriebenem $FeCl_3$ in die salzsaure Lösung das Eisenchloriddoppelsalz ausgefällt. Man erhält es nach dem Umkristallisieren aus Eisessig-Salzsäure in großen dunkelgrünen Nadeln, die metallisch glänzen, und bei 179—180° schmelzen.

Analyse:

0,1936 g Subst. gaben 0,0842 g $H_2O$ und 0,3676 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{23}H_{23}O_2Cl_4Fe$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,4 % | H = 4,86 % |
| C = 52,19 % | C = 51,82 % |

*b) mit p-Oxybenzaldehyd zu 3.13-Dimethyl-4,p-oxybenzal-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid*
$C_{22}H_{21}O_3Cl$ (7).

2,3 g 5-Methylsalicylal-m-methylhexanon werden in 17 ccm Eisessig gelöst und dann Salzsäuregas eingeleitet. Hierzu gibt man 1,3 g p-Oxybenzaldehyd. Die Lösung färbt sich allmählich tiefrubinrot; nach mehreren Tagen hat sich ein dichter Niederschlag abgesetzt, der aus Eisessig-Salzsäure umkristallisiert sehr schön ausgebildete tiefgrüne, goldglänzende Kristalle vom Schmp. 175° ergibt. Oberhalb von 175° tritt Zersetzung unter Aufschäumen ein.

Analysen:

0,2432 g Subst. gaben 0,1354 g $H_2O$ und 0,6622 g $CO_2$;
0,2290 g Subst. gaben 0,1304 g $H_2O$ und 0,6224 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2Cl$ | Gefunden | |
|---|---|---|
| H = 6,00 % | H = 6,23 % | 6,37 % |
| C = 74,87 % | C = 74,26 % | 74,12 % |

Es wird ferner das Eisenchloriddoppelsalz dargestellt. Man erhält es als braunrotes, feinkristallinisches Pulver, das sich aus Eisessig-Salzsäure leicht umkristallisieren läßt. Das umkristallisierte Eisenchloriddoppelsalz zeigt im auffallenden Lichte intensiv grünen Bronceschimmer. Schmp. 147—148°.

Analyse:

0,2058 g Subst. gaben 0,0826 g $H_2O$ und 0,3804 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{22}H_{21}O_2Cl.FeCl_3.0{,}5\,H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,23 % | H = 4,49 % |
| C = 50,39 % | C = 50,41 % |

*c) mit Piperonal zu 3.13-Dimethyl-4-piperonyliden-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid*

$C_{23}H_{21}O_3Cl$ (8).

1,2 g 5-Methyl-2-oxybenzal-m-methylhexanon werden in 9 ccm Eisessig gelöst und durch HCl-Gas in das Pyryliumchlorid umgewandelt. Die rubinfarbige Lösung färbt sich nach dem Zufügen von 0,8 g Piperonal allmählich tief dunkelrot mit einem Schein ins Braune. Nach 2 – 3 Tagen scheidet sich ein dichter Niederschlag ab, der sich gut aus Eisessig-Salzsäure umkristallisieren läßt. Man erhält eine rotbraune feinkristallinische Masse, deren Schmp. zwischen 174—175° liegt.

Analysen:

0,1332 g Subst. gaben 0,0826 g $H_2O$ und 0,3489 g $CO_2$;

0,1188 g Subst. gaben 0,0732 g $H_2O$ und 0,3150 g $CO_2$.

| Berechnet für | Gefunden | |
|---|---|---|
| $C_{23}H_{21}O_3Cl$ | | |
| H = 5,56 % | H = 6,94 % | 6,89 % |
| C = 72,51 % | C = 71,44 % | 72,31 % |
| $C_{23}H_{21}O_3Cl \cdot H_2O$ | | |
| H = 5,82 % | | |
| C = 69,24 % | | |

Bessere Resultate lieferte das Eisenchloriddoppelsalz:

0,2070 g Subst. gaben 0,0794 g $H_2O$ und 0,3868 g $CO_2$.

| Berechnet für | Gefunden |
|---|---|
| $C_{23}H_{21}O_3Cl \cdot FeCl_3$ | |
| H = 3,90 % | H = 4,29 % |
| C = 50,84 % | C = 50,96 % |

Das Eisenchloriddoppelsalz läßt sich sehr gut aus Eisessigsalzsäure umkristallisieren, man erhält es in sammetweichen dunklen Nadeln vom Schmp. 156—157°.

## 2. Pyryliumchlorid aus 5-Chlorsalicylal-m-methyl-R-hexanon kondensiert

*a) mit Benzaldehyd zu 3-Methyl-4-benzal-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid: Eisenchloriddoppelsalz* $C_{21}H_{18}OCl_5Fe$ (9).

2,7 g Pyryliumchlorid in 31 ccm Eisessig-Salzsäure gelöst werden mit 1 g Benzaldehyd versetzt. Die Kondensation tritt sofort ein, das beweist ein Farbenumschlag von Rubinrot nach Rotbraun. Nach zwei bis drei Tagen setzt sich auf Zusatz von fein zerriebenem Eisenchlorid ein schwerer rotbrauner Niederschlag ab. Aus Eisessig-

salzsäure umkristallisiert zeigen die braunen Kriställchen einen zartgrünen Bronceschimmer. Der Schmp. liegt ziemlich unscharf bei 140°.

Analysen:

0,2026 g Subst. gaben 0,0726 g $H_2O$ und 0,3613 g $CO_2$;
0,2170 g Subst. gaben 0,0746 g $H_2O$ und 0,3842 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{21}H_{18}OCl_5Fe$ | Gefunden | |
|---|---|---|
| H = 3,49 % | H = 4,01 % | 3,84 % |
| C = 48,53 % | C = 48,63 % | 48,30 % |

*b) mit Anisaldehyd zu 3-Methyl-4-anisal-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid: Eisenchloriddoppelsalz* $C_{22}H_{20}O_2Cl_5Fe$ (10).

Die Kondensation in analoger Weise wie die vorhergehende angesetzt, gibt sofort eine Farbenreaktion von Rubinrot nach dunklem Blaugrün. Nachdem die Lösung etwa 2 Tage gestanden hat, wird Eisenchlorid eingetragen; es scheidet sich sofort das Eisenchloriddoppelsalz ab. Aus Eisessig umkristallisiert erhält man es als ein grünbraunes in schwachem Bronceton schimmerndes, feinkörniges Kristallpulver, dessen Schmp. um 146° herum liegt.

Analyse:

0,2471 g Subst. gaben 0,0878 g $H_2O$ und 0,4329 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2Cl_5Fe$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 3,67 % | H = 3,98 % |
| C = 48,10 % | C = 47,80 % |

*c) mit Piperonal zu 3-Methyl-4-piperonyliden-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid: Eisenchloriddoppelsalz* $C_{22}H_{18}O_3Cl_5Fe$ (11).

Beim Zusammengeben der Pyryliumchloridlösung mit dem Aldehyd tritt eine Farbänderung von Rubinrot nach Blaugrün auf. Nach zweitägigem Stehen des Reaktionsgemisches wird das Eisenchloriddoppelsalz ausgefällt. Aus Eisessig-Salzsäure umkristallisiert erscheint es in feinen, grünen, goldig schimmernden Kriställchen, deren Schmp. unscharf bei 160° liegt.

Analyse:

0,2868 g Subst. gaben 0,9010 g $H_2O$ und 0,4940 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3Cl_5Fe$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 3,22 % | H = 3,55 % |
| C = 46,87 % | C = 46,98 % |

*d) mit 5-Chlorsalicylaldehyd zu 3-Methyl-4,5-chlorsalicylal-13-chlor-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid* $C_{21}H_{17}O_2Cl_3$ (12).

Werden aequimolekulare Mengen des Pyryliumchlorides mit 5-Chlorsalicylaldehyd in Eisessig gelöst zusammengebracht, so scheidet sich sofort beim Einleiten von Salzsäuregas ein prachtvoll glänzender kristallinischer Niederschlag aus, der sich aus Eisessig gut umkristallisieren läßt. Der Schmp. liegt sehr unscharf bei 150°.

Analyse:

0,2131 g Subst. gaben 0,0843 g $H_2O$ und 0,4568 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2Cl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,75 % | H = 4,43 % |
| C = 59,36 % | C = 58,87 % |

Den gleichen Körper habe ich auch erhalten, wenn ich 5 g Chlorsalicylaldehyd und 3,5 g β-Methylhexanon in Eisessig löste und Salzsäuregas einleitete. Es bildete sich momentan ein dunkelrotbrauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Eisessig und Äther ausgewaschen eine rotbraune goldglänzende kristallinische Substanz darstellte. Schmp. bei 150°, nach dem Umkristallisieren aus Eisessig-Salzsäure.

Analyse:

0,1508 g Subst. gaben 0,0652 g $H_2O$ und 0,3266 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2Cl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,75 % | H = 4,84 % |
| C = 59,36 % | C = 59,07 % |

Werden 1,3 g 3-Methyl-4,5-chlorsalicylal-13-chlor-1.2.3 4-tetrahydroxanthyliumchlorid in 60 ccm Eisessig gelöst, darauf unter gutem Umrühren mit etwa 400 ccm Wasser verdünnt, so fällt in weißen Flocken ein dichter Niederschlag aus, der durch Umkristallisieren in der 30-fachen Menge Äthylalkohol gereinigt werden kann. Man erhält so weiße, zarte Nädelchen, die unscharf bei 103 bis 104° schmelzen.

Analyse:

0,1005 g Subst. gaben 0,0465 g $H_2O$ und 0,2458 g $CO_2$.

| Berechnet für Spiropyran $C_{21}H_{16}O_2Cl_2$ | Carbinolanhydrid $C_{42}H_{34}O_5Cl_4$ (13) | Gefunden |
|---|---|---|
| H = 4,37 % | H = 4,52 % | H = 5,18 % |
| C = 67,92 % | C = 66,31 % | C = 66,70 % |

Die Zusammensetzung des Körpers deutet merkwürdigerweise nicht auf das erwartete Spiropyran[1]) $C_{21}H_{16}O_2Cl_2$,

1) Vgl. Borsche, Annal. **393**, S. 58 (1912).

sondern auf ein Carbinolanhydrid $C_{42}H_{34}O_5Cl_4$, das sich durch Vereinigung zweier Moleküle des zunächst entstandenen Carbinols $C_{21}H_{17}O_2Cl_3 . OH$ bildet.

### 3. Pyryliumchlorid aus Acetylhexanon und Resorcin kondensiert

*a) mit p-Oxybenzaldehyd zu 4,p-Oxybenzal-10-methyl-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid*
$(C_{21}H_{19}O_3Cl)_2 . H_2O$ (14).

2,5 g Pyryliumchlorid werden in 25,0 g Eisessig unter vorsichtigem Erwärmen gelöst und dann 1,3 g p-Oxybenzaldehyd in wenig Eisessig gelöst hinzugegeben. Die mit HCl-Gas gesättigte Lösung bleibt etwa 3—4 Wochen stehen. Aus der allmählich dunkelbraun gewordenen Flüssigkeit scheidet sich ein fester ebenso gefärbter Niederschlag ab. Da er sich nicht aus Eisessig umkristallisieren läßt, wird er dreimal damit ausgekocht. Man erhält so eine dunkelrotbraune, feinkörnige Masse vom Schmp. 205—206°.

Analyse:

0,2166 g Subst. gaben 0,1089 g $H_2O$ und 0,5366 g $CO_2$.

| Berechnet für $(C_{21}H_{19}O_3Cl)_2 . H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 5,27 % | H = 5,63 % |
| C = 67,59 % | C = 67,57 % |

*b) mit Piperonal zu 4-Piperonyliden-10-methyl-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid*
$(C_{22}H_{19}O_4Cl)_2 . HCl . H_2O$ (15).

Die Kondensation wird in analoger Weise wie oben angesetzt. Nach etwa 4 Wochen hat sich aus dem Reak-

tionsgemisch ein dunkler, feinkörniger Niederschlag abgeschieden, der, weil er sich schwer in Eisessig lösen läßt, mit reichlichen Mengen Eisessig dreimal ausgekocht wird. Man erhält so ein schwarzes, feinkristallinisches Pulver, dessen Schmp. oberhalb von 280° liegt. Erhitzt man dasselbe auf einem Platinspatel, so verkohlt alles, ohne daß ein sichtbares Schmelzen eintritt.

Analyse:

| Berechnet für $(C_{22}H_{19}O_4Cl)_2 . HCl . H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 5,04 % | H = 4,58 % |
| C = 64,42 % | C = 64,36 % |

Es gaben 0,2380 g Substanz 0,0975 g $H_2O$ und 0,5617 g $CO_2$.

## 4. Pyryliumchlorid aus 3-Methyl-6-acetylhexanon und Resorcin kondensiert

*a) mit Salicylaldehyd zu 3.10-Dimethyl-4-salicylal-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid*

$C_{22}H_{21}O_3Cl . H_2O$ (16).

In eine Lösung von 2 g Pyryliumchlorid in 20 ccm Eisessig-Salzsäure wird 1 g Salicylaldehyd verrührt. Aus der tief rubinfarbigen Lösung, die sich im Verlaufe von 3 bis 4 Wochen infolge von fortschreitender Kondensation heller färbt, scheidet sich ein in Eisessig sehr schwer löslicher hochrot gefärbter Niederschlag ab. Das Analysenmaterial wird dreimal mit reichlichen Mengen Eisessig ausgekocht. Schmp. sehr unscharf, die Substanz fängt um 222° an zu erweichen, bei 238° an zusammen zu sintern und schmilzt bei 247—248°.

Analyse:

0,2078 g Subst. gaben 0,1078 g $H_2O$ und 0,5197 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{22}H_{21}O_3Cl \cdot H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 5,99 % | H = 5,80 % |
| C = 68,91 % | C = 68,21 % |

*b) mit Piperonal zu 3.10-Dimethyl-4-piperonyliden-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid* $C_{23}H_{21}O_4Cl \cdot H_2O$ (17).

Angewandte Mengen: 2 g Pyryliumchlorid, 1,2 g Piperonal und 20 ccm Eisessigsalzsäure. Die ursprünglich dunkelrote Farbe der Pyryliumchloridlösung färbt sich bei der Kondensation nach und nach tiefer. Nach dreiwöchentlichem Stehen hat sich ein dunkelbraunes Pulver ausgeschieden, das sich gut umkristallisieren läßt. Schmp. 187—188°.

Analyse:

0,1209 g Subst. gaben 0,0630 g $H_2O$ und 0,2988 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{23}H_{21}O_4Cl \cdot H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 5,6 % | H = 5,83 % |
| C = 66,56 % | C = 67,40 % |

Nicht viel besser stimmende Werte lieferte das Eisenchloriddoppelsalz, das sich aus der eisessigsauren Lösung beim Eintragen von zerriebenen Eisenchlorid als ganz feiner, schwer filtrierbarer Niederschlag von dunkelrotbrauner Farbe ausscheidet. Nach dem Auskochen mit Eisessig bleibt ein feinkristallinisches dunkles Pulver mit grünen Bronzeschimmer zurück. Schmp. sehr unscharf bei 218°.

Analyse:

| Berechnet für $3(C_{23}H_{21}O_4Cl) \cdot 2FeCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,19 % | H = 4,08 % |
| C = 54,46 % | C = 53,32 % |

*c) mit Resorcylaldehyd zu 3.13-Dimethyl-4-resorcylal-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid* $2(C_{22}H_{21}O_4Cl) \cdot 3H_2O$ (18).

Angewandt werden 2 g Pyryliumchlorid, gelöst in 20 ccm Eisessig und 1,1 g Dioxybenzaldehyd. Bei der Kondensation verschwindet die charakteristische Rubinrotfärbung der Pyryliumchloridlösung nur wenig. Das Kondensationsprodukt nach dreiwöchentlicher Einwirkung ist tiefbraun gefärbt und sehr schwer löslich in Eisessig. Es wird deshalb zur Analyse durch dreimaliges Auskochen mit Eisessig gereinigt. Schmp. bei 239°.

Analyse:

0,2116 g Subst. gaben 0,1132 g $H_2O$ und 0,4966 g $CO_2$.

| Berechnet für $2(C_{22}H_{21}O_4Cl) \cdot 3H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 5,88 % | H = 6,00 % |
| C = 64,13 % | C = 64,01 % |

Versuch einer Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd.

In eine Lösung von 2 g Pyryliumchlorid in 22 ccm Eisessig werden nach dem Sättigen mit Salzsäuregas 1,2 g p-Nitrobenzaldehyd gegeben, die in wenig Eisessig gelöst worden sind. Nach vierwöchentlichem Stehen hat sich auf dem Boden des Gefäßes ein ziegelrot gefärbtes

Produkt in langen Nadeln abgesetzt. Versuche, es aus Eisessig in der gewohnten Weise umzukristallisieren mißlingen, es scheidet sich nichts wieder aus. Mit $FeCl_3$ scheidet sich nach etwa 2—3 Tagen in gut entwickelten Kristallen ein Eisendoppelsalz aus. Beim Umkristallisieren aus Eisessig erhält man gelbgrüne perlmutterartig glänzende zarte Blättchen vom Schmp. 163°.

Die Analyse zeigte, daß die Kondensation nicht in der gewünschten Weise eingetreten war, die gefundenen Werte des Eisenchloriddoppelsalzes entsprechen durchaus denen des unveränderten Ausgangsmateriales:

0,2106 g Subst. 0,0890 g $H_2O$ und 0,3728 g $CO_2$.
0,1866 g Subst. 0,08120 g $H_2O$ und 0,3310 g $CO_2$.

| | Berechnet für | |
|---|---|---|
| | $3(C_{22}H_{20}O_4ClN) \cdot 2FeCl_5$ | $3(C_{15}H_{17}O_2Cl) \cdot 2FeCl_3$ |
| H = | 3,99 % | 4,60 % |
| C = | 52,20 % | 48,33 % |
| | Gefunden | |
| H = | 4,73 % | 4,86 % |
| C = | 48,28 % | 48,38 % |

## 5. Pyryliumchlorid aus Acetylaceton und Resorcin kondensiert

### *a) mit Piperonal zu 2-Methylendioxystyryl-4-methyl-9-oxybenzopyryliumchlorid*

$C_{19}H_{15}O_5Cl \cdot H_2O$ (19).

2,3 g Pyryliumchlorid werden in 12,0 g Eisessig gelöst und in die mit Salzsäuregas gesättigte Flüssigkeit 1,4 g Piperonal eingetragen.

Das dunkelgefärbte Kondensationsprodukt scheidet sich bereits nach 2 Tagen vollkommen aus, so daß die ursprünglich leicht bewegliche Lösung sich nicht mehr gießen läßt. Es läßt sich leicht aus Eisessig-Salzsäure umkristallisieren und schmilzt danach unscharf bei 215°. Wird beim Umkristallisieren längere Zeit, als notwendig zum Lösen ist, erhitzt, so scheiden sich harzige Produkte aus, die schwer zu entfernen sind. Die Substanz selbst scheidet sich stets als ganz feinkristallinische Masse von braunschwarzer Farbe mit einem Stich ins Rötliche aus. Im auffallenden Lichte ist deutlich ein grüngoldener Bronzeschimmer an den Kristallen wahrnehmbar.

Analyse:

0,1834 g Subst. gaben 0,0800 g $H_2O$ und 0,4231 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{19}H_{15}O_4Cl \cdot H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,75 % | H = 4,88 % |
| C = 63,22 % | C = 62,92 % |

Es wird ferner das Eisenchloriddoppelsalz dargestellt. Man erhält es als feinen sehr schwer filtrierbaren kristallinischen Niederschlag von braunschwarzer Farbe. Es läßt sich schwer umkristallisieren. Der Schmp. ist sehr unscharf, die Substanz fängt bei 190° an langsam zu erweichen.

Analyse:

0,2204 g Subst. gaben 0,0610 g $H_2O$ und 0,3648 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3Cl \cdot FeCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 2,99 % | H = 3,09 % |
| C = 45,17 % | C = 45,14 % |

*b) mit Resorcylaldehyd zu 2(2,4-Dioxystyryl)-4-methyl-9-oxybenzopyryliumchlorid*

$C_{18}H_{15}O_4Cl$ (20).

Die Kondensation wird in analoger Weise wie die vorige mit gleichen Molekülen Pyryliumchlorid und Resorcylaldehyd in eisessigsalzsaurer Lösung angesetzt. Das Reaktionsgemisch wird durch das sich bereits nach 24 Stunden ausscheidende Kondensationsprodukt fest. Der neue Körper ist in Eisessig sehr schwer löslich und wird deshalb dreimal mit reichlichen Mengen Eisessig ausgekocht; man erhält so ein dunkelrotbraunes, fast schwarzes Kristallpulver, das im auffallenden Lichte einen zarten Bronzeschimmer aufweist. Der Schmp. ist sehr wenig scharf bei 232°.

Analyse:

0,2131 g Subst. gaben 0,0981 g $H_2O$ und 0,4912 g $CO_2$.
0,2345 g Subst. gaben 0,1067 g $H_2O$ und 0,5397 g $CO_2$.
0,1974 g Subst. gaben 0,0787 g AgCl.

| Berechnet für $C_{18}H_{15}O_4Cl.OH_2$ | Gefunden | |
|---|---|---|
| H = 4,92 % | 5,15 % | 5,09 % |
| C = 61,96 % | 62.87 % | 62,77 % |
| Cl = 10,17 % | 9,86 % | |

## III. Einwirkung von salpetriger Säure auf einige Pyryliumchloride mit reaktionsfähigem Methylen.

*3-Methyl-4-oximido-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid*

$C_{14}H_{14}O_2NCl \cdot H_2O$ (21).

4,4 g 4-Salicylal-m-methylhexanon werden in der

Kälte in 22 ccm Eisessig-Salzsäure gelöst und dann mit weiteren 22 ccm gewöhnlichem Eisessig verdünnt. Unter stetiger Kühlung gibt man in diese Lösung langsam eine Mischung von 3 ccm Amylnitrit und 3 ccm Essigsäure. Das Ganze wird etwa einen Tag sich selbst überlassen; dabei scheidet sich nach und nach die gelb gefärbte Isonitrosoverbindung kristallinisch ab. Man kristallisiert am besten aus wenig Eisessig um. Die Ausbeute beträgt etwa 4,4 g. Schmp. 222—224° (die Substanz beginnt schon bei 115° im Schmelzröhrchen zu sintern).

Analysen:

0,2114 g Subst. gaben 0,4636 g $CO_2$ u. 0,1102 g $H_2O$[1]),
0,2918 g Subst. gaben 13,4 ccm N; Bar.: 751,5 mm Hg, t = 20°.

| Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2NCl \cdot H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 59,65 % | C = 59,81 % |
| H = 5,73 % | H = 5,83 % |
| N = 4,99 % | N = 5,32 % |

*Darstellung des Carbinolanhydrides* $C_{28}H_{28}O_5N_2$ *aus der Isonitrosoverbindung* $C_{14}H_{14}O_2NCl$ (22).

2 g Isonitrosoverbindung werden in 20 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und dann in 180 ccm Wasser eingerührt. Zur vollständigen Fällung werden noch 2 g Natriumacetat (in wenig Wasser gelöst) hinzugegeben. Nach mehreren Stunden hat sich der schwach rosa gefärbte Niederschlag so weit zusammengeballt, daß

1) Nach einer Analyse von Herrn Professor Borsche.

er gut filtriert werden kann, er wird abgesaugt und mehrere Male mit Wasser nachgewaschen. Ausbeute: 1,6 g. Der Schmp. liegt unscharf um 122—123°. (Die Substanz fängt schon bei 102° an langsam zu sintern.) Da sie sich aus keinem Lösungsmittel kristallisiert erhalten ließ, wurde sie nach mehrtägigem Trocknen im evakuierten Exsikkator ohne weitere Reinigung analysiert.

Analyse:

0,1864 g Subst. gaben 0,4816 g $CO_2$ und 0,1036 g $H_2O$.

0,1676 g Subst. gaben 8,8 ccm N. Bar.: 757 mm, t = 19°.

| Berechnet für $C_{28}H_{28}O_5N_2$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 71,14 % | C = 70,40 % |
| H = 5,97 % | H = 6,22 % |
| N = 5,95 % | N = 6,02 % |

Beim Lösen in Eisessig-Salzsäure (für 0,2 g Substanz wurden etwa 3 ccm verwandt), lieferte die Verbindung wieder 3-Methyl-4-oximido-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid.

### *α-Methyl-γ$^{\alpha}$-kumarinobuttersäurenitril* $C_{14}H_{13}O_2N$ (23).

1,3 g des oben dargestellten Carbinols werden in 13 g Pyridin gelöst. Hierzu läßt man vorsichtig unter Kühlung 4,2 g Benzoylchlorid tropfen, das Ganze bleibt dann etwa 24 Stunden stehen. Das Reaktionsprodukt wird in ein Gemisch von 13 g Eisessig mit 130 ccm Wasser gegeben und nach mehrstündigem Stehen abfiltriert. Um nebenher entstandene Benzoesäure zu entfernen, läßt man den entstandenen Körper längere Zeit mit verdünnter

Sodalösung in Berührung, filtriert dann ab und wäscht gut mit Wasser nach. Die Reinigung des Analysenmaterials geschieht am besten durch Umkristallisation aus wenig Äthylalkohol, dem etwas Wasser zugesetzt wird. Es ist aber dabei darauf zu achten, daß die warme Lösung beim Zufügen des Wassers noch klar bleibt. Man erhält so ein Produkt, das nach mehrmaligen Kristallisationen scharf bei 116° schmilzt.

Man kann aber das Nitril auch direkt aus dem nitrosierten Pyryliumchlorid gewinnen.

1,4 g davon werden in 14 g Pyridin gelöst. Hierzu werden unter den oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln 2,1 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man läßt einen Tag stehen und gießt das Reaktionsgemisch in verdünnte Essigsäure (14 g Eisessig auf 140 ccm Wasser). Nach etwa zwei Stunden wird dekantiert und mit verdünnter Sodalösung die Benzoesäure entfernt. Der schwach rötlich gefärbte Rückstand wird abfiltriert und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man den neuen Körper in gut ausgebildeten langen Nadeln, die fast weiß, mit einem Stich ins Rötliche aussehen und scharf bei 116° schmelzen. Es wurde eine Chlorbestimmung gemacht, die auch nicht die geringste Spur Chlor nachwies.

0,2760 g Subst. gaben 0,1488 g $H_2O$ und 0,7445 g $CO_2$.

0,2844 g Subst. gaben 0,1520 g $H_2O$ und 0,7750 g $CO_2$.

0,2323 g Subst. gaben 0,1221 g $H_2O$ und 0,6267 g $CO_2$.

0,3196 g Subst. gaben 0,1770 ccm N, bei 745,2 mm und 23°.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N$ | Gefunden | | |
|---|---|---|---|
| H = 5,77 % | H = 6,03 % | 5,92 % | 5,88 % |
| C = 73,97 % | C = 73,57 % | 73,54 % | 73,58 % |
| N = 6,17 % | N = 6,13 % | | |

*α-Methyl-γα-kumarinobuttersäure*
$C_{14}H_{14}O_4$ (24).

1 g des Nitrils wird mit 3 ccm concentrierter Salzsäure, die mit 3 ccm Wasser verdünnt werden, drei Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wird nach dem Zerreiben der harzigen Bestandteile mit verdünnter Natriumkarbonatlösung ausgezogen. Säuert man die filtrierten wäßrigen Auszüge vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, so fällt in weißen Flocken ein dichter Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen sich sehr gut aus Äthylalkohol umkristallisieren läßt. Schmp. 141—142°.

0,1968 g Subst. gaben 0,1044 g $H_2O$ und 0,4910 g $CO_2$.

| Berechnet für $O_{14}H_{14}O_4$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 5,73 % | H = 5,94 % |
| C = 68,25 % | C = 68,03 % |

*3.13-Dimethyl-4-oximido-1.2.3.4-tetrahydroxanthylium-chlorid*
$C_{15}H_{16}O_4ClN$ (25).

2,3 g 5-Methyl-2-oxybenzal-m-methylhexanon werden in 17 ccm Eisessig gelöst und durch Einleiten von HCl-

Gas das entsprechende Pyryliumchlorid gebildet. In die sorgfältig gekühlte Lösung werden 1,5 ccm frisch destillierten Amylnitrits, das zweckmäßig mit 6 ccm Eisessig verdünnt ist, vorsichtig eingetröpfelt. Es scheidet sich, wenn die Temperatur genügend tief gehalten wird, die Isonitrosoverbindung in großen gelben Nadeln ab, die sehr unscharf bei 204—205° schmelzen. Umkristallisation ist bei ihrer leichten Zersetzlichkeit nur schwierig auszuführen. Wird die Substanz im Exsikkator mehrere Wochen getrocknet, so steigt der Schmp. auf 218—220°. Von diesem Präparat habe ich eine Analyse machen können:

0,3138 g Subst. gaben 0,1708 g $H_2O$ und 0,6614 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2ClN \cdot 2\,H_2O$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 6,37 % | H = 6,09 % |
| C = 57,40 % | C = 57,58 % |

Weit beständiger ist das Eisenchloriddoppelsalz der Isonitrosoverbindung. Am besten gelingt seine Gewinnung, wenn etwa 2 Stunden nach dem Zugeben des Isoamylnitrits in die Pyryliumchloridlösung fein zerriebenes Eisenchlorid eingetragen wird. (Läßt man die Lösung der Isonitrosoverbindung länger stehen, so zersetzt sie sich nach und nach und die Ausbeuten werden schlechter.) Man erhält so grobe Nadeln von gelbbrauner Farbe, die sich bei 100° aus Eisessig umkristallisieren lassen. Schmp. 165°, bei höherer Temperatur Zersetzung.

0,2868 g Subst. gaben 0,1022 g $H_2O$ und 0,4314 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2NCl \cdot FeCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 3,67 % | H = 3,99 % |
| C = 44,93 % | C = 44,04 % |

*α-Methyl-γ$^{\alpha}$-methylkumarinobuttersäurenitril* $C_{15}H_{15}O_2N$ *aus* $C_{15}H_{16}O_2NCl \cdot FeCl_3$ (23).

Das oben dargestellte Eisenchloriddoppelsalz wird zunächst folgendermaßen in das entsprechende Carbinol umgewandelt:

10 g davon werden in wenig Eisessig gelöst und dann in eine verdünnte Natriumacetatlösung eingegossen (10 g Na-acetat auf 500 ccm $H_2O$). Das Carbinol fällt in bräunlichweißen, einigermaßen filtrierbaren Flocken aus. Die Ausbeute, 4,4 g rohen Carbinols, wird nach dem Trocknen in 44 g Pyridin gelöst und unter sorgsamer Kühlung mit 2,7 g Benzoylchlorid versetzt. Nach etwa sechs Stunden scheidet sich eine weiße, kristallinische Masse aus. Wird nun das Ganze in verdünnten Eisessig (44 g Eisessig auf 400 ccm Wasser) gegossen, so bekommt man zunächst eine unansehnliche, schmierige Masse, die aber nach 24 Stunden erhärtet. Durch mehrmalige Umkristallisation aus Methylalkohol werden die hauptsächlichsten Verunreinigungen entfernt, darauf folgt eine Behandlung mit Tierkohle in methylalkoholischer Lösung, die die letzten öligen und färbenden Anteile, die den Kristallen anhaften, auf sich niederschlägt. So resultiert schließlich das Nitril in glänzend weißen Nadeln, die bei 105—106° schmelzen.

0,1659 g Subst. gaben 0,0968 g $H_2O$ und 0,4562 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 6,27 % | H = 6,56 % |
| C = 74,66 % | C = 75,31 % |

*α-Methyl-γα-methylkumarinobuttersäure* $C_{15}H_{16}O_4$ (24).

0,35 g des Nitrils werden 3 Stunden lang im Einschmelzrohr mit einem Gemisch von 3 ccm concentrierter Salzsäure und 3 ccm Wasser auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit verdünntem Natriumkarbonat aufgenommen und aus der filtrierten Lösung wieder mit Salzsäure ausgefällt. Die α-Methyl-γα-methylkumarinobuttersäure ergibt aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert ein weißes feinkristallinisches Pulver vom Schmp. 142—143°.

0,1904 g Subst. gaben 0,1100 g $H_2O$ und 0,4832 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 6,20 % | H = 6,46 % |
| C = 69,19 % | C = 69,21 % |

*Einwirkung von salpetriger Säure auf 2.10-Dimethyl-12-oxy-1.2.3.4-tetrahydroxanthyliumchlorid.*

2 g Pyryliumchlorid werden in 11 g Eisessig-Salzsäure gelöst, danach weitere 11 g Eisessig hinzugegeben. Unter sorgfältiger Kühlung werden 2 ccm Amylnitrit, die mit 2 ccm Eisessig verdünnt sind, tropfenweise hinzugegeben.

Die ursprünglich hellgelbe Lösung färbt sich allmählich dunkelrot. Nachdem das Ganze etwa zwei Tage gestanden hat, bildet sich ein braungelber Niederschlag, der abfiltriert mit Eisessig und Äther nachgewaschen werden kann. Die erste Kristallisation aus Eisessig gelingt einigermaßen, die zweite dagegen schlägt fehl, es bilden sich schmierige, harzige Produkte, die stark nach Eisessig riechen, trotz wiederholten Auswaschens mit absolutem Äther.

Aus den mit $FeCl_3$ versetzten Mutterlaugen hat sich selbst nach wochenlangem Stehen in der Kälte kein Eisenchloriddoppelsalz abscheiden lassen.

## IV. Kondensationsversuche mit Dichlorsalicylaldehyd.

*Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd mit Aceton in basischer Lösung: Dichlorsalicylalaceton* $C_{10}H_8O_2Cl_2$ (X).

6,25 g 3.5-Dichlorsalicylaldehyd[1]) werden gelöst in einem Gemisch von 27,2 10%iger Natronlauge, 50 ccm Äthylalkohol und 130 ccm Wasser. Nach dem Zugeben von 4 g Aceton färbt sich das Gemenge sofort intensiv rot. Nach etwa 8 Tagen ist die Flüssigkeit vollkommen rotbraun geworden, zum Teile ist ein ebenso gefärbter, kristallinischer Niederschlag ausgefallen. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit Kohlendioxyd und erhält so das ent-

1) Die Darstellung des 3.5-Dichlorsalicylaldehyds geschah nach den Angaben von Biltz und Stepf, Ber. **37**, S. 4022 und folgende (1904).

standene 3.5-Dichlorsalicylalaceton in Form einer feinkörnigen gelbbraunen Masse. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Benzol 149°. (Bei höherer Temperatur zersetzt sich die Substanz sofort unter Gasentwickelung.)

0,2122 g Subst. gaben 0,6080 g $H_2O$ und 0,4024 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{10}H_8O_2Cl_2$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 3,49 % | H = 3,59 % |
| C = 52,07 % | C = 51,72 % |

*Carbinolanhydrid* $C_{20}H_{14}O_3Cl_4$ *aus 3.5-Dichlorsalicylalaceton* (XI).

1,5 g Dichlorsalicylaceton werden in 10 ccm Eisessig gelöst. Beim Einleiten von Salzsäuregas scheidet sich eine feinkörnige, rotgelbe Substanz aus, die in Eisessig und Äthylalkohol nicht mehr löslich ist Nach dreimaligem Auskochen mit Äthylalkohol bleibt ein leuchtend gelbes Pulver zurück, das bei 229—230° schmilzt.

0,1215 g Subst. gaben 0,0380 g $H_2O$ und 0,2406 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3Cl_4$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 3,18 % | H = 3,49 % |
| C = 54,06 % | C = 54,05 % |

*Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd mit Acetophenon in basischer Lösung zu 3.5-Dichlorsalicylalacetophenon* $C_{15}H_{10}O_2Cl$ (XII).

Angewandte Mengen: 2,5 g 3.5-Dichlorsalicylaldehyd,

1,5 g Acetophenon, 1,5 g Natriumhydroxyd in 68 ccm Wasser und 22 ccm Äthylalkohol.

Das Gemenge färbt sich nach wenigen Minuten schon intensiv rot und bereits nach zwei Stunden scheidet sich das in Wasser ziemlich schwerlösliche intensiv rot gefärbte Natriumsalz des Dichlorsalicylalacetophenons in langen Nadeln kristallinisch aus. Das Ganze wird in der üblichen Weise mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und die Natriumverbindung schließlich mit Kohlendioxyd zerlegt. Der neue Körper kristallisiert aus Methylalkohol in langen, intensiv gelb gefärbten Nadeln aus. Schmp. 182—183°.

0,4114 g Subst. gaben 0,1316 g $H_2O$ und 0,9208 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2Cl_2$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 3,44 % | H = 3,58 % |
| C = 61,43 % | C = 61,05 % |

*Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd mit Acetophenon in saurer Lösung zu 1-Methyl-3-phenyl-7.9-chlorbenzopyryliumchlorid* $C_{15}H_9OCl_3$ (XIII).

2,5 g Dichlorsalicylaldehyd werden in 25 ccm Eisessig gelöst, 1,5 g Acetophenon hinzugetan und trockenes Salzsäuregas eingeleitet bis zur Sättigung der Lösung. Mit fortschreitender Sättigung durch das Salzsäuregas färbt sich diese dunkelrot. Nach mehreren Tagen scheidet sich aus der so behandelten Lösung ein dunkelroter fast brauner Niederschlag in langen metallisch glänzenden Nadeln ab. Versuche, ihn aus Eeisessig umzukristallisieren, mißlingen,

die Substanz zersetzt sich beim Erwärmen, es tritt Farbenumschlag ein, von Rotbraun nach Grün, und nach dem Abkühlen erscheint selbst nach mehrtägigem Stehenlassen kein Niederschlag wieder.

Das Analysenmaterial wird sorgfätig mit Eisessig und danach mit Äther ausgewaschen. Der Schmp. ist sehr wenig scharf, er liegt um 220° herum.

0,3676 g Subst. gaben 0,0738 g $H_2O$ und 0,4652 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{15}H_9OCl_3$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 3,13 % | H = 3,48 % |
| C = 53,18 % | C = 53,40 % |

*Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd mit R-Pentanon in basischer Lösung zu Tetrachlordisalicylalpentanon* $C_{19}H_{12}O_3Cl_4$ (XIV).

Angewandte Mengen: 2,5 g 3.5-Dichlorsalicylaldehyd, 1,5 g Natriumhydroxyd, 68 ccm Wasser, 22 ccm Äthylalkohol und 1,1 g R-Pentanon.

Die Kondensation verläuft gut, bereits nach einer Stunde scheidet sich das Natriumsalz des neuen Körpers aus. Es ist dunkelrotbraun gefärbt und in Wasser ziemlich schwer löslich. Dies Natriumsalz wird in reichlichen Mengen Wassers gelöst und am besten mit verdünnter Essigsäure zerlegt. Der stark gelb gefärbte, feinkörnige Niederschlag läßt sich nicht aus Methylalkohol, mit einigen Schwierigkeiten aus Aceton, gut aber aus Eisessig umkristallisieren. Man erhält so schöne gelbe Nadeln, die bei 224° schmelzen.

0,2500 g Subst. gaben 0,0674 g $H_2O$ und 0,4863 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{19}H_{12}O_3Cl_4$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 2,82 % | H = 3,01 % |
| C = 53,03 % | C = 53,05 % |

Das Tetrachlordisalicylal-R-pentanon ist in Eisessig nur in der Wärme (bei Wasserbadtemperatur) einigermaßen löslich, bei Zimmertemperatur scheidet sich fast alles wieder aus. Aus diesem Grunde scheiterte der Versuch, in essigsaurer Lösung durch Salzsäuregas ein Oxoniumchlorid darzustellen.

*Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd mit Pentanon in saurer Lösung.*

Angewandte Mengen: 2,5 g Dichlorsalicylaldehyd, 1,1 g Pentanon, 35 g Eisessig.

Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich aus der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung ein geringfügiger Niederschlag ab. Auf Zusatz von Eisenchlorid fällt in verschwindender Menge ein dunkelgrüner Niederschlag in großen Flocken aus. Abfiltrieren läßt er sich wegen seiner Feinheit nur schwer, noch schwieriger ist es, ihn mit Eisessig auszuwaschen, unmöglich aber, den Eisessig mit absolutem Äther zu entfernen, da der Äther das Eisenchloriddoppelsalz mit großer Leichtigkeit auflöst. Das rohe Salz kann im Vakuumexsikkator über Natronkalk getrocknet werden. Sein Schmp. ist unscharf, er liegt um 143°, schon bei 120° fängt die Substanz an zusammen zu sintern. Von einer Analyse habe ich unter diesen Umständen Abstand genommen.

*Kondensation von 4.5-Dichlorsalicylaldehyd mit R-Hexanon: Tetrachlordisalicylal-R-Hexanon* $C_{20}H_{14}O_3Cl$ (XV).

5 g 3.5-Dichlorsalicylaldehyd werden in einem Gemenge von 44 ccm Äthylalkohol, 137 ccm Wasser und 3 g NaOH gelöst und 2,6 g R-Hexanon hinzugefügt. Es tritt eine langsame Rotfärbung des Gemisches ein.

Nach 7-wöchentlichem Stehen wird das Kondensationsprodukt mit Kohlendioxyd ausgefällt, zur Reinigung in verdünnter Natronlauge (1 : 100) gelöst und wieder mit Kohlendioxyd ausgefällt, sorgfältig gewaschen und im Exsikkator zwei Wochen getrocknet. Man erhält eine feinkörnige, gelbe Masse, die bei 167 – 168° schmilzt.

0,2792 g Subst. gaben 0,0854 g $H_2O$ und 0,5550 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3Cl_4$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 3,18 % | H = 3,42 % |
| C = 54,06 % | C = 54,21 % |

Wird Tetrachlordisalicylal-R-hexanon einige Zeit auf dem Wasserbade mit Äthylalkohol gekocht, so scheiden sich große helle Blättchen von Schmp. 231—232° ab, die in Methylalkohol außerordentlich schwer in Lösung zu bringen sind. Ihre Zusammensetzung deutet merkwürdigerweise nicht auf das erwartete Spiropyran[1] $C_{20}H_{12}O_2Cl_4$, sondern auf ein Carbinolanhydrid $C_{40}H_{26}O_5Cl_8$ hin, das sich statt des Spiropyrans durch Vereinigung zweier Moleküle des zunächst entstehenden Carbinols bildet.

0,2216 g Subst. gaben 0,0606 g $H_2O$ und 0,4504 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2Cl_4$ | Berechnet für $C_{40}H_{26}O_5Cl_8$ (XVI) | Gefunden |
|---|---|---|
| H = 2,84 % | H = 3,01 % | H = 3,06 % |
| C = 56,34 % | C = 55,20 % | C = 55,43 % |

*Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd in saurer Lösung mit R-Hexanon: Carbinolanhydrid* $C_{26}H_{22}O_3Cl$ (XVII) (?).

5 g 3.5-Dichlorsalicylaldehyd werden in Eisessig gelöst, 2,6 g R-Hexanon hinzu gegeben und bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet. Nach vier bis fünf Tagen bildet sich ein sehr harter, fest zusammenhängender Niederschlag, der schmutzig grau gefärbt ist und keine Kristallisation zeigt. Der erhaltene Körper ist fast unlöslich in Äthylalkohol und Eisessig, er läßt sich durch Auskochen mit Äthylalkohol nur notdürftig rein bekommen. Der Schmp. liegt unscharf zwischen 145 bis 146°.

0,2194 g Subst. gaben 0,2482 g AgCl.

0,2026 g Subst. gaben 0,0850 g $H_2O$ und 0,4311 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{26}H_{22}O_3Cl_4$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 4,23 % | C = 4,69 % |
| H = 59,54 % | H = 58,02 % |
| N = 27,06 % | N = 28,00 % |

1) Vergl. Geyer, Dissert. Göttingen 1912, S. 28.

*Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd mit p-Methyl-R-hexanon in basischer Lösung: Tetrachlordisalicylal-p-methyl-R-hexanon*
$C_{21}H_{16}O_3Cl_4$.

Angewandte Mengen: 2,5 g Dichlorsalicylaldehyd, 1,5 g p-Methyl-R-hexanon, 1,5 g Natriumhydroxyd in 68 ccm Wasser gelöst, 22 ccm Äthylalkohol.

Das Gemisch blieb mehrere Wochen sich selbst überlassen und wurde dann in der wiederholt beschriebenen Weise aufgearbeitet. Man erhält ein sehr feinkörniges Kondensationsprodukt, das sich schwer aus Eisessig, besser aus Alkohol umkristallisieren läßt. Dabei geht aber das ursprünglich vorhandene Tetrachlordisalicylal-p-methyl-R-hexanon $C_{21}H_{16}O_3Cl_4$ wieder in das Carbinolanhydrid $C_{42}H_{30}O_5Cl_8$ über: entsprechend folgender Gleichung:

$$2\,C_{21}H_{16}O_3Cl_4 - H_2O = C_{42}H_{30}O_5Cl_8 \text{ (XVIII)}.$$

Aus Methylalkohol bekommt man es als ein äußerst feinkristallinisches Pulver vom Schmp. 108°. Die Kristalle sind sehr gut entwickelt.

0,3004 g Subst. gaben 0,0874 g $H_2O$ und 0,6184 g $CO_2$.

| Berechnet für | | Gefunden |
|---|---|---|
| Spiropyran | Carbinolanhydrid | |
| $C_{21}H_{14}O_2Cl_4$ | $C_{42}H_{30}O_5Cl_8$ | |
| H = 3,21 % | 3,37 % | H = 3,26 % |
| C = 57,27 % | 56,13 % | C = 56,15 % |

*Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd mit p-Methyl-R-hexanon in saurer Lösung: Carbinolanhydrid* $C_{28}H_{26}O_3Cl_4$ (XIX).

Gelöst werden 2,5 g Dichlorsalicylaldehyd und 1,5 g p-Methyl-R-hexanon in 35 ccm Eisessig.

Nach dem Einleiten von Salzsäuregas bis zur Sättigung fällt ein fest zusammenhängender, graugrün gefärbter Niederschlag aus, der sich in Alkohol nicht lösen läßt, sehr leicht aber in Äther. Die Substanz wird, um sie für eine Analyse rein zu bekommen, im Porzellanmörser möglichst fein zerrieben und dann mehrere Male mit reichlichen Mengen Äthylalkohol ausgekocht. Der Schmp. der so vorbereiteten Masse ist so unscharf, daß er nicht genau angegeben werden kann.

Die Analyse deutete auf das Anhydrid des dem Dichlorsalicylal-p-methyl-R-hexanon entsprechenden Carbinols $C_{28}H_{26}O_3Cl_4$.

0,1692 g Subst. gaben 0,0706 g $H_2O$ und 0,3768 g $CO_2$.

| Berechnet für $C_{28}H_{26}O_3Cl_4$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,75 % | H = 4,67 % |
| C = 60,87 % | C = 60,72 % |

*Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd mit d,m-Methyl-R-hexanon in saurer Lösung* (XX).

5 g 3.5-Dichlorsalicylaldehyd werden in 30 g Eisessig gelöst, 3 g β-Methylhexanon hinzugegeben und Salzsäuregas eingeleitet. Man erhält so ein in Alkohol unlösliches amorphes, gelbes Reaktionsprodukt, das mit Eisessig und

Äther ausgewaschen und dreimal auf dem Wasserbade mit je 25 ccm Äthylalkohol ausgekocht wird. Sein Schmp. liegt unscharf um 154° herum, die Analyse stimmt annähernd auf Dichlorsalicylal-m-methyl-R-hexanon oder das entsprechende isomere Carbinol $C_{14}H_{14}O_2Cl_2$.

0,2170 g Subst. gaben 0,1012 g $H_2O$ und 0,4614 g $CO_2$.
0,1874 g Subst. gaben 0,1863 g AgCl.

| Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2Cl_2$ | Gefunden |
|---|---|
| H = 4,95 % | H = 5,21 % |
| C = 58,94 % | C = 57,99 % |
| Cl = 24,88 % | Cl = 24,58 % |

*Versuch einer Kondensation von 3.5-Dichlorsalicylaldehyd mit β-Methyl-R-hexanon in basischer Lösung.*

Es werden folgende Mengenverhältnisse angewendet: 28,0 g β-Methyl-R-hexanon, 47,4 g 3.5-Dichlorsalicylaldehyd, 225 ccm Äthylalkohol, 30 g Ätznatron in 150 ccm Wasser.

Nach achttägigem Stehen tritt eine Kondensation nicht ein. Die Verbrennung des in geringer Ausbeute scheinbar entstandenen Reaktionsproduktes zeigt Übereinstimmung mit den theoretischen Werten für 3.5-Dichlorsalicylaldehyd, ebenso die Schmelzpunkte der beiden Körper (95,5°).

| Berechnet für Dichlorsalicylaldehyd | Gefunden |
|---|---|
| H = 2,1 % | H = 2,24 % |
| C = 43,99 % | C = 43,90 % |
| Cl = 37,14 % | Cl = 37,47 % |

Nach meinen Beobachtungen bei den Kondensationsversuchen mit R-Hexanon ist es sehr wahrscheinlich, daß nach mehrwöchentlicher Einwirkung der Komponenten aufeinander (etwa 9—12 Wochen) doch ein Kondensationsprodukt entsteht. Aus Zeitmangel habe ich von dieseem Versuch Abstand nehmen müssen.

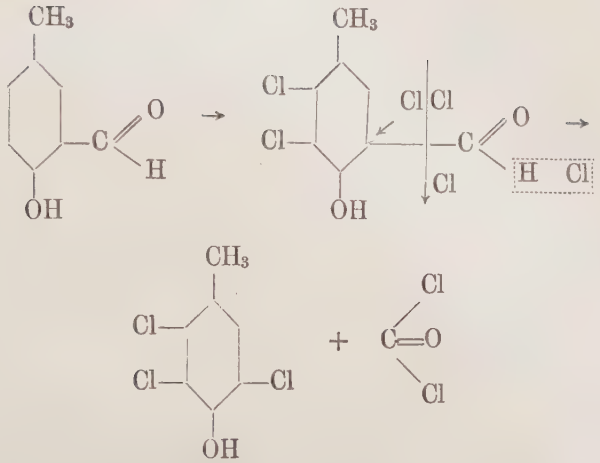
*5-Methyl-2-oxybenzaldehyd und Chlor.*

10 g des nach Reimer und Tiemann aus p-Kresol dargestellten 5-Methyl-2-oxybenzaldehydes werden in 30 ccm Eisessig gelöst und bei 100° (Wasserbad) zwei und eine halbe Stunde lang kräftig chloriert. Das noch warme Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Der nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Aldehyd wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp. zwischen 168—170° bei etwa 20 mm Hg.

0,2700 g Subst. gaben 0,0610 g $H_2O$ und 0,3853 g $CO_2$.
0,2966 g Subst. gaben 0,6025 g AgCl.

| Berechnet für | | Gefunden |
|---|---|---|
| $C_8H_7O_2Cl$ | $C_7H_5OCl_3$ | |
| H = 4,14 % | 2,38 % | H = 2,53 % |
| C = 56,3 % | 39,73 % | C = 38,92 % |
| Cl = 20,82 % | 50,32 % | Cl = 50,24 % |

Der gewünschte 5-Methyl-3-chlor-2-oxybenzaldehyd $C_8H_7O_2Cl$ ist demnach auf diesem Wege nicht zu erhalten, es bildet sich bei weitergehender Chlorierung ein Trichlor-p-kresol, $C_7H_5OCl_3$ dessen Entstehung wohl folgendermaßen zu deuten ist:



*5-Methyl-2-oxybenzaldehyd und Brom*[1]*).*

4 g 5-Methyl-2-oxybenzaldehyd werden in 60 ccm Chloroform gelöst und 2,8 g Brom in 24 ccm Chloroform gelöst hinzu gegeben, die Lösung in einem gut verschlossen gehaltenen Erlenmeyer etwa 24 Stunden sich selbst überlassen. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms übrig bleibende Aldehyd wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers unterwirft man den Aldehyd einer Vakuumdestillation, Sdp. bei 18 mm Hg zwischen 144—145°. Beim Abkühlen bilden sich in der Vorlage scheinbar zwei verschiedene Substanzen, der größere Teil kristallisiert gelblich-weiß aus, als Mutterlauge bleibt eine schwach gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit übrig.

1) Vergleiche hierzu: Bolser, Dissert. Göttingen 1901, S. 33 u. folg.

Die beiden Teile werden zunächst mechanisch von einander getrennt. Der Schmp. des festen Anteiles liegt bei 56—57°, er stimmt mit dem des Ausgangsmateriales überein. Übereinstimmung in den Schmelzpunkten zeigen ebenfalls die Semikarbazone der beiden Substanzen.

Das Semikarbazon des flüssigen Anteiles schmilzt 8 Grad niedriger wie das Semikarbazon des Ausgangsmateriales.

In der Hauptsache war der Aldehyd bei diesem Verfahren unangegriffen geblieben.

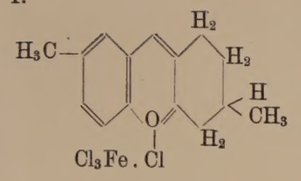
Darauf versuchte ich eine Bromierung auf folgende Weise:

4 g 5-Methyl-2-oxybenzaldehyd werden in 15 ccm Eisessig gelöst, dazu gibt man 1 g Brom und läßt die Nacht über stehen. Dann wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen der Aldehyd mit Äther aufgenommen, gewaschen und getrocknet wie oben und der Vakuumdestillation unterworfen.

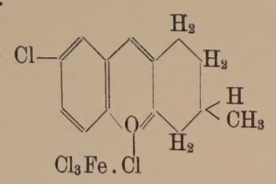
Der Siedepunkt stimmt auf 2—3 Grade mit den früher erhaltenen Werten überein, jedoch wird in diesem Falle das Destillat in der Vorlage beim Abkühlen vollständig fest. Der Schmp. des Destillates ist der gleiche wie der des Ausgangsmateriales, auch stimmen die Semikarbazone in ihren Werten überein.

Bei diesem Versuche war demnach das Ausgangsmaterial vollkommen unangegriffen geblieben.

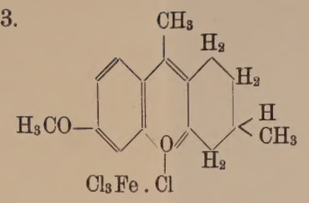
1.



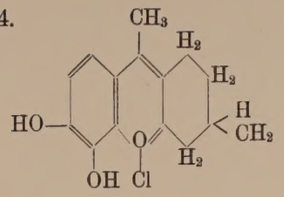
2.



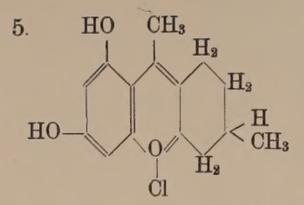
3.



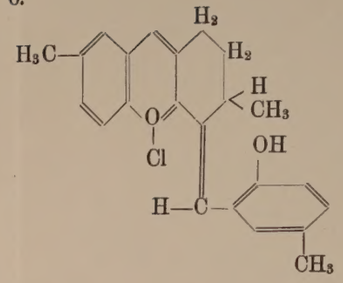
4.



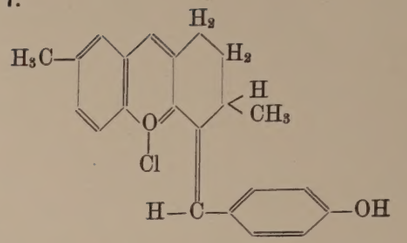
5.



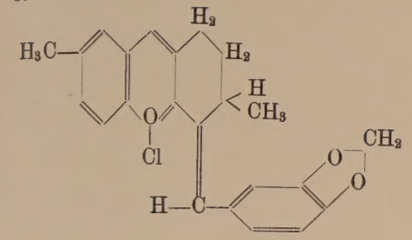
6.



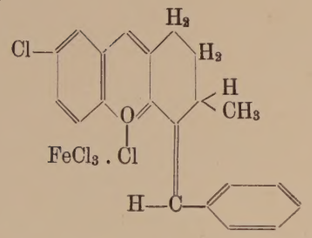
7.



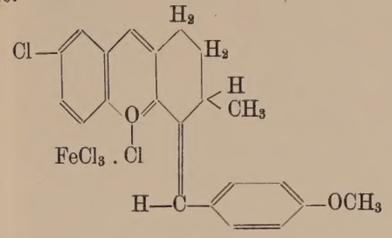
8.



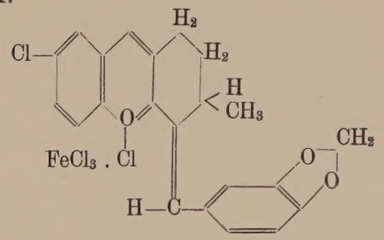
9.



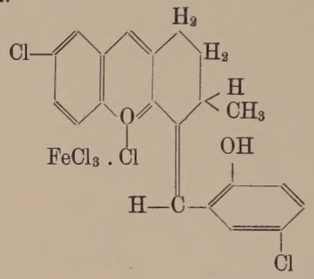
10.



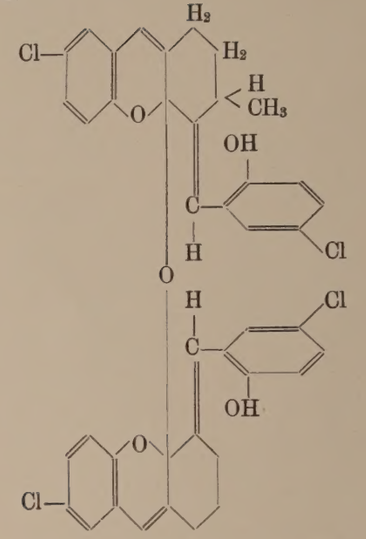
11.



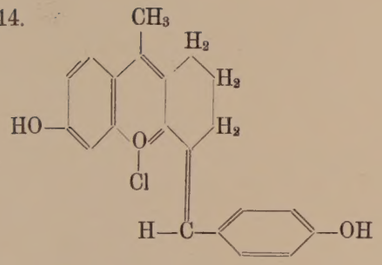
12.



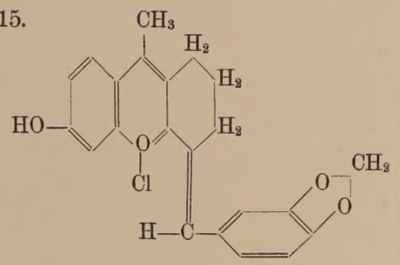
13.



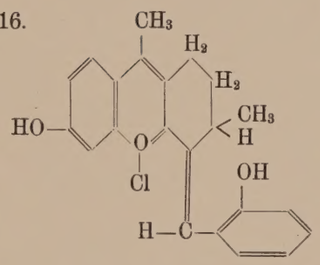
14.



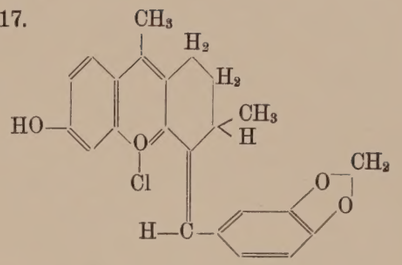
15.



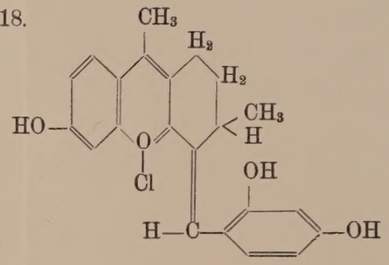
16.



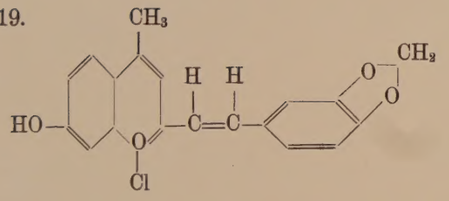
17.



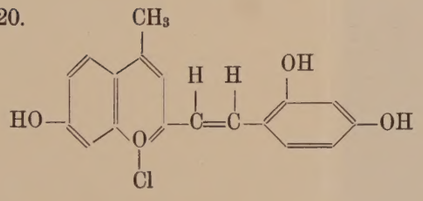
18.



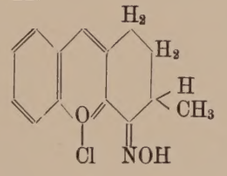
19.



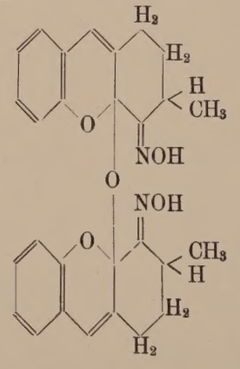
20.



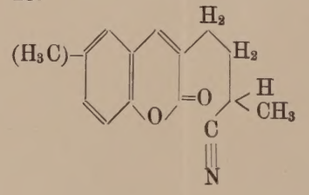
21.



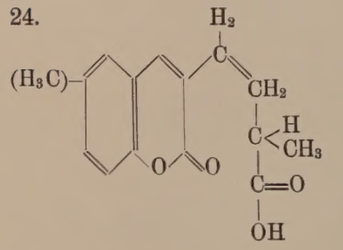
22.



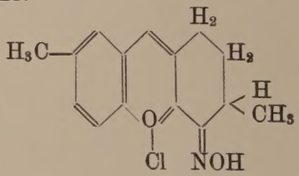
23.



24.



25.



## Lebenslauf.

Ich, Karl Wunder, bin am 1. Oktober 1885 zu Stolp (Pommern) als Sohn des Ingenieurs und Stadtrates Richard Wunder geboren.

Meine Schulbildung erhielt ich auf den Gymnasien zu Friedland (Mecklenburg), Basel (Schweiz), Allenstein (Ostpr.), Stolp (Pommern) und zuletzt auf dem Fürstin Hedwigsgymnasium zu Neustettin, das ich Ostern 1909 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Von Ostern 1909 bis Michaelis 1911 studierte ich in Göttingen Naturwissenschaften, im besonderen Chemie, ging dann je ein Semester nach München, Göttingen und Greifswald, bezog Ostern 1913 wieder die Universität Göttingen, um hier Ostern 1915 meine Studien abzuschließen.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten besucht:

In München: Burger, v. Goebel, Lipp, Popp, Voll.

In Greifswald: v. Auwers, Posner, Roth.

In Göttingen: Berthold, Bestelmeyer, Born, Borsche, Bousset, Ferd. Fischer, Kötz, A. Koch, Peipers, Peter, Prandtl, Riecke †, H. Th. Simon, Edw. Schröder, Schwarzschild, Toeplitz, Wallach, Zermelo, Zsigmondy.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.